

C. N. R. S.

A.O. 1183

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

M. Jean GUILHEM

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences.

Sujet de la thèse : Détermination par la diffraction des rayons X,
de la structure cristalline des deux dihydroxy-
anthraquinones, l'anthrarufine et l'alizarine.

Soutenue le 22 février 1967 devant la Commission d'Examen

MM. C. PREVOST ----- Président

A. KIRRMANN -----

J. WYART ----- Examineurs

Melle C.STORA -----

N° 294. — Détermination par les rayons X de la structure cristalline de dihydroxyanthraquinones.

I. — Structure cristalline de l'anthrarufine,

par Jean GUILHEM.

(Laboratoire de Cristallochimie, 1 rue Victor-Cousin, Paris, V^e.)

(Manuscrit reçu le 7.12.66.)

La structure cristalline de la dihydroxy-1,5 anthraquinone-9,10 a été déterminée par la diffraction des rayons X. L'anthrarufine cristallise dans le groupe spatial monoclinique $P 2_1/c$, avec deux molécules centrées à l'origine de la maille : $a = 6,02$, $b = 5,31$, $c = 15,74$ Å, $\beta = 94,0^\circ$. La structure a été résolue par l'étude de la fonction de Patterson et le raffinement a été effectué par les moindres carrés : $R = 9,9$ %. La précision sur la longueur des liaisons et les angles de valence atteint respectivement 0,005 Å et 0,5°. Les atomes d'hydrogène sont résolus. La planéité moléculaire et l'anisotropie thermique ont été étudiées. Les molécules sont alignées dans le cristal en « bandes » planes distantes de 3,36 Å. La distance intermoléculaire la plus courte (2,79 Å) relie deux atomes d'oxygène de groupements carbonyles.

I. — Introduction.

L'étude des dihydroxyanthraquinones par la diffraction des rayons X a été entreprise dans le but de comparer les structures cristallines de composés isomères, voisins chimiquement et stériquement, pouvant présenter entre les oxhydriles et les atomes d'oxygène quinoniques des combinaisons variées de liaisons hydrogène, internes ou externes, dépendant de la position des oxhydriles et de la structure.

Pour chacun de ces composés, plusieurs formes ont été proposées, correspondant à une répartition différente des groupements carbonyles et oxhydriles, et reposant sur l'interprétation de certaines de leurs propriétés chimiques.

Dans le cas de l'anthrarufine, trois formes ont été particulièrement envisagées (fig. 1) :

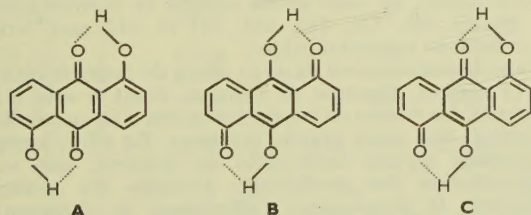


Fig. 1.

— Forme A, dihydroxy-1,5 anthraquinone-9,10		
— Forme B, — 9,10 — 1,5		
— Forme C, — 1,10 — 9,5		

Des études récentes (1) des constantes de dissociation acide et des spectres infra-rouge en solution concluent en faveur de la forme classique A. La diffraction des rayons X nous permet d'étudier le problème dans l'état cristallin, avec une assez grande précision.

II. — Caractères cristallographiques élémentaires.

a) Préparation des cristaux.

Les cristaux ont été obtenus par sublimation vers 280 °C du produit commercial. Ils se présentent sous l'aspect de plaquettes très allongées, affectant le plus souvent la forme d'une épée. Leurs dimensions, très variables, peuvent atteindre 0,2 mm d'épaisseur, 0,8 mm de large et 1 cm de long. Leur couleur est jaune-orangé.

b) Maille élémentaire.

L'anthrarufine cristallise dans le système monoclinique :

$$\begin{aligned} a &= 6,02 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b &= 5,31 \pm 0,01 \text{ Å} \\ c &= 15,74 \pm 0,01 \text{ Å} \end{aligned} \quad \beta = 94^\circ \pm 0,1^\circ$$

Le volume de cette maille est $V = 502 \pm 2 \text{ Å}^3$.

La densité mesurée est $d_m = 1,592$. La densité calculée, avec deux molécules dans la maille élémentaire, est $d_c = 1,589 \pm 0,007$. Le nombre de molécules par maille est $Z = 2$. Les extinctions systématiques sur $h0l$ pour $l \neq 2n$ et sur $0k0$ pour $k \neq 2n$ indiquent que le groupe spatial est $P 2_1/c$. Ce groupe admettant quatre positions générales, il s'ensuit que les centres de symétrie des deux molécules contenues dans la maille élémentaire coïncident avec des centres de symétrie de celle-ci.

c) Enregistrement des données.

Nous avons enregistré les taches de diffraction par la méthode photographique des films superposés, à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg Nonius. La radiation

utilisée, K_{α} du cuivre, a été filtrée par une feuille de nickel de 0,02 mm d'épaisseur.

La mesure des intensités a été effectuée au moyen d'un microdensitomètre Huet, en utilisant la partie linéaire de la courbe de réponse de l'appareil.

d) Corrections apportées aux mesures.

Corrections de Lorentz, de polarisation et de rotation.

Le calcul de ces trois corrections, parfaitement définies, a été effectué simultanément sur ordinateur Bull, en fonction de l'angle de diffraction et de l'angle d'équi-inclinaison.

Correction de dédoublement des taches.

La structure fine $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ de la radiation utilisée impose une correction supplémentaire. Les taches correspondant à un angle de diffraction élevé sont entièrement dédoublées; pour les taches de faible $\sin \theta$ au contraire, les deux composantes sont superposées. Il n'y a dans ces deux cas aucune difficulté de mesure. Par contre, pour les angles de diffraction intermédiaires, le maximum ne correspond pas à la somme des deux composantes. Le facteur correctif est déterminé graphiquement, à partir du profil d'une tache simple et de la distance sur le film des deux composantes.

Autres corrections.

Nos cristaux ne contenant que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, sont peu absorbants pour le rayonnement utilisé : le coefficient d'absorption linéaire est de l'ordre de 10 cm^{-1} seulement pour CuK_{α} . Nous n'avons donc pas effectué de correction d'absorption. De même, l'extinction secondaire n'affectant que quelques taches très fortes, il n'en fut pas tenu compte.

III. — Étude bidimensionnelle.

Les strates équatoriales $h0l$ et $0kl$ donnent rapidement les projections $u0w$ et $0vw$ de la fonction de PATTERSON (fig. 2) perpendiculaires aux axes cristallographiques courts $\vec{b}$ et $\vec{a}$, calculées sous forme de photosommes (2).

L'étude de la figure formée par les sommets de la fonction de PATTERSON autour de l'origine nous a permis de déterminer l'orientation des cycles; la position du centre moléculaire étant connue, une première hypothèse de structure a pu être formulée. Le calcul des facteurs de structure $F(h0l)$, suivi du calcul de la fonction de densité électronique $\rho(z0z)$, confirmait cette hypothèse. Un affinement par itération a permis d'obtenir rapidement sur les deux projections $z0z$ et $0yz$ les positions atomiques à environ 0,05 Å près (19). Une plus grande précision étant nécessaire, nous avons entrepris l'étude à trois dimensions.

IV. — Étude tridimensionnelle.

Mesure des intensités.

Une première série de mesures a été effectuée sur les plans $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ et $h4l$ du réseau réciproque, en faisant tourner le cristal autour de l'axe monoclinique $\vec{b}$. La grande différence entre la largeur (0,8 mm) et l'épaisseur (0,2 mm) du cristal, se reflète sur les clichés de Weissenberg : les taches ont une largeur variable, ce qui fausse les mesures.

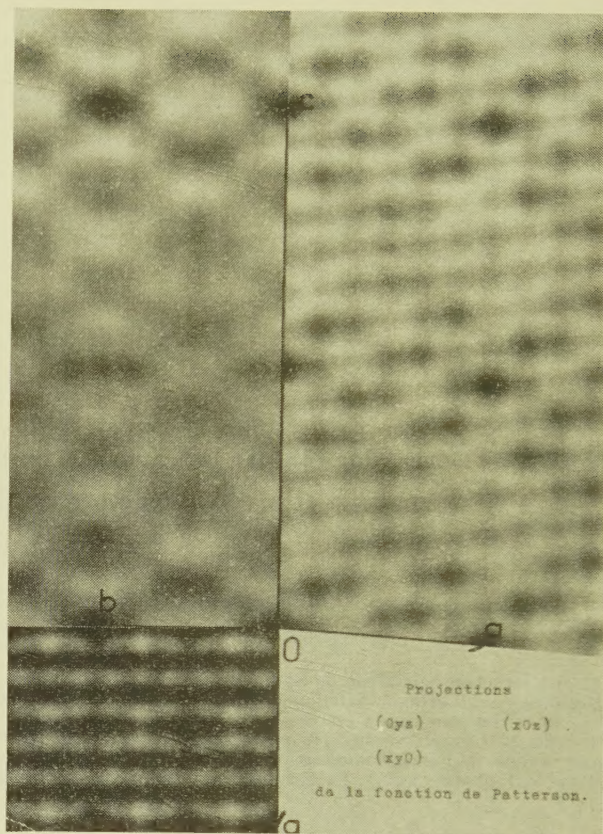


Fig. 2.

Cet inconvénient se trouve réduit lorsqu'on mesure les deux côtés des clichés de Weissenberg, ce qui évite du même coup d'effectuer la correction de PHILLIPS (3).

Nous avons effectué les deux mesures pour chacune des 870 réflexions indépendantes et calculé leur moyenne harmonique.

La valeur maximale de l'angle d'équi-inclinaison de notre goniomètre de Weissenberg étant de 42° , les taches contenues dans les stables $h5l$ et $h6l$ n'ont pu être enregistrées par rotation autour de l'axe $\vec{b}$.

Une autre série de mesures a donc été entreprise en faisant osciller un cristal autour de l'autre axe court $\vec{a}$. Le cristal choisi était un fragment d'aiguille d'environ 0,7 mm de long sur 0,4 mm d'épaisseur. Un dispositif d'intégration a pu être utilisé, et nous avons obtenu de bonnes mesures des strates $0kl$, $1kl$, $2kl$, $3kl$, $4kl$ et $5kl$, soit environ 850 réflexions indépendantes.

Nous disposons ainsi de deux séries de mesures réparties sur 11 strates, chacune de celles-ci étant à une échelle différente. La remise de toutes les taches à la même échelle nécessitait une assez grande précision. En effet, lorsqu'on ne possède qu'une seule série de mesures, une valeur approximative des coefficients d'échelle est seulement nécessaire, le programme d'affinement se chargeant de rectifier les écarts. Au contraire, dans le cas où chaque facteur de structure est la moyenne de deux (ou trois) mesures effectuées selon des directions différentes, l'affinement des coefficients d'échelle n'a plus de sens.

La méthode que nous avons utilisée consiste à partir des coordonnées approximatives x_i , y_i , z_i déduites des deux projections de FOURIER $x0z$ et $0yz$, pour effectuer séparément avec chacune des séries de mesures un rapide affinement par les moindres carrés. Les valeurs initiales des coefficients d'échelle sont donnés par la méthode de WILSON (4). Elles convergent rapidement (4 cycles) et

l'on peut ainsi mettre tous les facteurs de structure à l'échelle absolue.

Pour tenir compte de la plus grande précision des mesures de la série (nkl), les facteurs de structure définitifs ont été calculés à l'aide de la formule :

$$F_0(hkl) = \frac{F(hnl) + 2 F(nkl)}{3},$$

chaque fois que la réflexion appartenait aux deux séries de mesures, c'est-à-dire pour 655 taches.

Pondération initiale.

Pour tenir compte de la double série de mesures, nous avons d'abord adopté le schéma de pondération empirique suivant, où w est le poids et $\sigma = 1/\sqrt{w}$:

$w = 0,25$ ($\sigma = 2$) pour les facteurs de structure communs aux deux séries;

$w = 0,11$ ($\sigma = 3$) pour ceux mesurés une seule fois;

$w = 0,06$ ($\sigma = 4$) pour les 47 taches faibles.

Affinement anisotrope.

A partir du huitième cycle, les variations des six coefficients de l'ellipsoïde d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène ont été calculées, en même temps que les variations des coordonnées des atomes. L'affinement a dû être poursuivi jusqu'au dix-septième cycle, à cause de la faible convergence des coordonnées des atomes d'hydrogène.

Pondération finale.

Avant la fin de l'affinement, mais lorsque les paramètres furent connus avec une assez grande précision, nous avons déterminé les poids définitifs à appliquer aux facteurs de structure d'après une méthode décrite par CRICKSHANK (7) :

Le poids optimum w est égal à l'inverse de la variance σ^2 des facteurs de structure. On détermine cette variance comme la moyenne des quantités $(|F_0| - |F|)^2$ pour une certaine classe de facteurs de structure. Il suffit donc de tracer la courbe expérimentale $\sigma^2 = (fonction\ de\ F)$ pour obtenir les poids $w = 1/\sigma^2$ pour chaque valeur de F .

Affinement tridimensionnel utilisant toutes les données.

La presque totalité des 1 100 réflexions (incluses dans la demi-sphère de rayon $2/\lambda = 1,30\ \text{\AA}^{-1}$ correspondant à la longueur d'onde K_α du cuivre) étant ainsi connue, nous avons pu commencer un affinement tridimensionnel par les moindres carrés utilisant toutes les données. Cet affinement a été effectué sur l'ordinateur IBM 704 du Centre de calculs du CNRS, avec le programme ORXLS écrit par BUSING et LÉVY (5).

Taches très faibles.

Outre les taches systématiquement absentes à cause de la symétrie, 47 réflexions n'ont pu être mesurées, leur intensité étant inférieure aux fluctuations locales du fond continu. Nous avons adopté pour ces taches la valeur statistique préconisée par WILSON (6), dans le cas des structures centrées :

$$\bar{F} = \frac{1}{2} F_{\min},$$

où $F_{\min}$ correspond à la valeur mesurée la plus faible.

TABLEAU I

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^4 .

	x/a	$\sigma(x/a)$	y/b	$\sigma(y/b)$	z/c	$\sigma(z/c)$
C (1)	3 348	4	— 258	5	— 1 199	2
C (2)	3 302	5	1 452	6	— 1 875	2
C (3)	1 643	5	3 237	6	— 1 968	2
C (4)	— 6	5	3 384	6	— 1 394	2
C (5)	25	4	1 708	5	— 717	2
C (6)	1 702	4	— 146	5	— 615	2
C (7)	1 724	4	— 1 915	5	106	2
O (1)	3 168	4	— 3 547	4	193	1
O (2)	5 032	3	— 1 931	4	— 1 151	1
H (1)	4 610	70	1 240	90	— 2 250	30
H (2)	1 600	70	4 470	100	— 2 380	30
H (3)	— 960	80	4 450	110	— 1 390	30
H (4)	4 640	70	— 2 910	100	— 580	30

	β_{11}	σ	β_{22}	σ	β_{33}	σ	β_{12}	σ	β_{13}	σ	β_{23}	σ
C (1)	102	6	97	9	18	1	14	6	5	2	— 8	2
C (2)	154	7	168	11	18	1	— 13	7	16	2	1	3
C (3)	174	8	146	11	18	1	— 5	7	8	2	21	3
C (4)	143	7	88	10	18	1	12	6	3	2	12	2
C (5)	102	6	49	8	15	1	12	6	— 2	2	— 0	2
C (6)	102	6	53	8	14	1	14	6	2	2	— 6	2
C (7)	109	6	69	9	16	1	26	6	— 3	2	— 7	2
O (1)	186	6	147	8	27	1	132	6	19	2	22	2
O (2)	153	6	172	8	25	1	80	5	24	2	7	2

TABLEAU II

hkl	F ₀	F ₁	hkl	F ₀	F ₁	hkl	F ₀	F ₁	hkl	F ₀	F ₁	hkl	F ₀	F ₁	hkl	F ₀	F ₁
0 0 2	40.900	48.791	2 1 13	12.350	9.176	0 2 12	3.000	-2.316	4 2 18	3.900	-3.873	3 3 11	5.400	-5.105	3 4 0	1.400	1.707
0 0 4	21.900	-18.426	2 1 12	33.100	32.949	0 2 13	2.400	-2.908	4 2 17	2.500	-1.616	3 3 10	4.600	3.479	3 4 1	1.100	1.682
0 0 6	11.400	-17.417	2 1 11	25.212	25.172	0 2 14	1.700	-1.799	4 2 16	2.000	-1.279	3 3 9	4.000	2.879	3 4 2	800	1.463
0 0 8	7.100	12.803	2 1 10	14.800	15.371	0 2 15	1.000	-1.518	4 2 15	1.500	-0.999	3 3 8	3.500	2.380	3 4 3	800	1.463
0 0 10	3.900	19.300	2 1 9	8.100	11.762	0 2 16	0.500	-1.042	4 2 14	1.000	-0.679	3 3 7	3.000	1.979	3 4 4	1.000	1.617
0 0 12	12.100	-11.793	2 1 8	1.100	-1.165	0 2 17	1.400	1.187	4 2 13	4.100	3.034	3 3 6	2.500	1.679	3 4 5	1.000	1.617
0 0 14	2.100	-10.100	2 1 7	1.000	-1.042	0 2 18	2.000	2.850	4 2 12	1.800	1.582	3 3 5	2.000	1.379	3 4 6	1.000	1.617
0 0 16	22.100	23.630	2 1 6	11.700	-11.942	0 2 19	2.000	2.850	4 2 11	1.800	1.582	3 3 4	1.700	1.079	3 4 7	1.000	1.617
0 0 18	2.100	-10.100	2 1 5	1.000	-1.042	0 2 20	2.000	2.850	4 2 10	1.800	1.582	3 3 3	1.400	0.779	3 4 8	1.000	1.617
0 0 20	2.100	-10.100	2 1 4	1.000	-1.042	0 2 21	2.000	2.850	4 2 9	1.800	1.582	3 3 2	1.100	0.079	3 4 9	1.000	1.617
0 0 22	2.100	-10.100	2 1 3	1.000	-1.042	0 2 22	2.000	2.850	4 2 8	1.800	1.582	3 3 1	0.800	-0.621	3 4 10	1.000	1.617
0 0 24	2.100	-10.100	2 1 2	1.000	-1.042	0 2 23	2.000	2.850	4 2 7	1.800	1.582	3 3 0	0.500	-1.321	3 4 11	1.000	1.617
0 0 26	2.100	-10.100	2 1 1	1.000	-1.042	0 2 24	2.000	2.850	4 2 6	1.800	1.582	3 3 0	0.200	-2.021	3 4 12	1.000	1.617
0 0 28	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 25	2.000	2.850	4 2 5	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-2.721	3 4 13	1.000	1.617
0 0 30	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 26	2.000	2.850	4 2 4	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-3.421	3 4 14	1.000	1.617
0 0 32	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 27	2.000	2.850	4 2 3	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-4.121	3 4 15	1.000	1.617
0 0 34	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 28	2.000	2.850	4 2 2	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-4.821	3 4 16	1.000	1.617
0 0 36	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 29	2.000	2.850	4 2 1	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-5.521	3 4 17	1.000	1.617
0 0 38	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 30	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-6.221	3 4 18	1.000	1.617
0 0 40	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 31	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-6.921	3 4 19	1.000	1.617
0 0 42	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 32	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-7.621	3 4 20	1.000	1.617
0 0 44	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 33	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-8.321	3 4 21	1.000	1.617
0 0 46	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 34	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-9.021	3 4 22	1.000	1.617
0 0 48	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 35	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-9.721	3 4 23	1.000	1.617
0 0 50	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 36	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-10.421	3 4 24	1.000	1.617
0 0 52	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 37	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-11.121	3 4 25	1.000	1.617
0 0 54	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 38	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-11.821	3 4 26	1.000	1.617
0 0 56	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 39	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-12.521	3 4 27	1.000	1.617
0 0 58	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 40	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-13.221	3 4 28	1.000	1.617
0 0 60	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 41	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-13.921	3 4 29	1.000	1.617
0 0 62	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 42	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-14.621	3 4 30	1.000	1.617
0 0 64	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 43	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-15.321	3 4 31	1.000	1.617
0 0 66	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 44	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-16.021	3 4 32	1.000	1.617
0 0 68	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 45	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-16.721	3 4 33	1.000	1.617
0 0 70	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 46	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-17.421	3 4 34	1.000	1.617
0 0 72	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 47	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-18.121	3 4 35	1.000	1.617
0 0 74	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 48	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-18.821	3 4 36	1.000	1.617
0 0 76	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 49	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-19.521	3 4 37	1.000	1.617
0 0 78	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 50	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-20.221	3 4 38	1.000	1.617
0 0 80	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 51	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-20.921	3 4 39	1.000	1.617
0 0 82	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 52	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-21.621	3 4 40	1.000	1.617
0 0 84	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 53	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-22.321	3 4 41	1.000	1.617
0 0 86	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 54	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-23.021	3 4 42	1.000	1.617
0 0 88	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 55	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-23.721	3 4 43	1.000	1.617
0 0 90	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 56	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-24.421	3 4 44	1.000	1.617
0 0 92	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 57	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-25.121	3 4 45	1.000	1.617
0 0 94	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 58	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-25.821	3 4 46	1.000	1.617
0 0 96	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 59	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-26.521	3 4 47	1.000	1.617
0 0 98	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 60	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-27.221	3 4 48	1.000	1.617
0 0 100	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 61	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-27.921	3 4 49	1.000	1.617
0 0 102	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 62	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-28.621	3 4 50	1.000	1.617
0 0 104	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 63	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-29.321	3 4 51	1.000	1.617
0 0 106	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 64	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-30.021	3 4 52	1.000	1.617
0 0 108	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 65	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-30.721	3 4 53	1.000	1.617
0 0 110	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 66	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-31.421	3 4 54	1.000	1.617
0 0 112	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 67	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-32.121	3 4 55	1.000	1.617
0 0 114	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 68	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-32.821	3 4 56	1.000	1.617
0 0 116	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 69	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-33.521	3 4 57	1.000	1.617
0 0 118	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 70	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-34.221	3 4 58	1.000	1.617
0 0 120	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 71	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-34.921	3 4 59	1.000	1.617
0 0 122	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 72	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-35.621	3 4 60	1.000	1.617
0 0 124	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 73	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-36.321	3 4 61	1.000	1.617
0 0 126	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 74	2.000	2.850	4 2 0	1.800	1.582	3 3 0	0.000	-37.021	3 4 62	1.000	1.617
0 0 128	2.100	-10.100	2 1 0	1.000	-1.042	0 2 75	2.000	2.850	4 2 0								

Dans le cas de l'anthrarufine, cette courbe est voisine de la parabole d'équation :

$$\sigma^2 = 0,5 + 0,04 F_0 + 0,002 F_0^2.$$

Facteur d'accord.

Ce facteur, $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$, calculé avant chaque cycle, est passé de la valeur 0,310 à 0,099 à la fin de l'affinement.

On trouvera dans le tableau I les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique, avec les écarts-types correspondants (la numérotation des atomes est donnée sur la figure 8).

Le tableau II contient la liste des facteurs de structure observés et calculés.

V. — Exploitation des résultats.

a) Calcul du plan moléculaire moyen.

Nous avons effectué ce calcul par les moindres carrés, en utilisant les coordonnées atomiques finales. Dans un système d'axes orthonormés $Ox'yz$, avec Ox' perpendiculaire au plan yOz , on a obtenu :

$$0,8997x' + y + 0,8252z = 0,$$

la molécule étant centrée à l'origine.

b) Calcul de la densité électronique.

Ce calcul a été effectué point par point par l'ordinateur IBM 704, avec le programme MIFR 1 (8), dans toute la

demi-maille, en adoptant un pas de l'ordre de 0,1 Å dans chacune des trois directions, ce qui correspond à environ 250 000 points calculés.

Pour obtenir la configuration électronique moléculaire, nous avons relevé les valeurs de la densité électronique sur la coupe de chacune des trente sections par le plan moyen moléculaire, déterminé ci-dessus.

On a tracé sur la figure 3 les courbes d'égale densité électronique, tous les deux électrons/Å², sauf les valeurs 1 (en tirets) et 0 (en pointillés). On remarque la plus grande hauteur des atomes de carbone du cycle central, correspondant à une agitation thermique plus faible. Nous avons calculé par ailleurs les « facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents » correspondant aux valeurs prises par les coefficients de l'ellipsoïde thermique à la fin de l'affinement [HAMILTON (9)]. On trouvera ces valeurs représentées schématiquement sur la figure 5.

c) Série-différence.

Afin de mieux mettre en évidence les atomes d'hydrogène, nous avons calculé la série-différence correspondant aux contributions des atomes de carbone et d'oxygène, puis, de la même manière que ci-dessus, une coupe par le plan moyen moléculaire.

On trouvera la représentation de cette coupe sur la figure 4, où les courbes de niveau sont tracées sous les 0,2 é/Å², les valeurs positives en trait continu, les valeurs négatives en pointillés, la ligne zéro étant omise.

Les atomes d'hydrogène apparaissent avec des hauteurs différentes selon leur position. L'hydrogène lié au carbone C(3) ayant le plus grand coefficient d'agitation thermique possède la densité électronique la plus faible : 0,5 é/Å², tandis que les deux autres hydrogènes liés à des carbones atteignent 0,9 et 1,2 é/Å². L'atome H(4) appartient à un système complexe de 4 atomes d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène que nous étudierons plus loin.

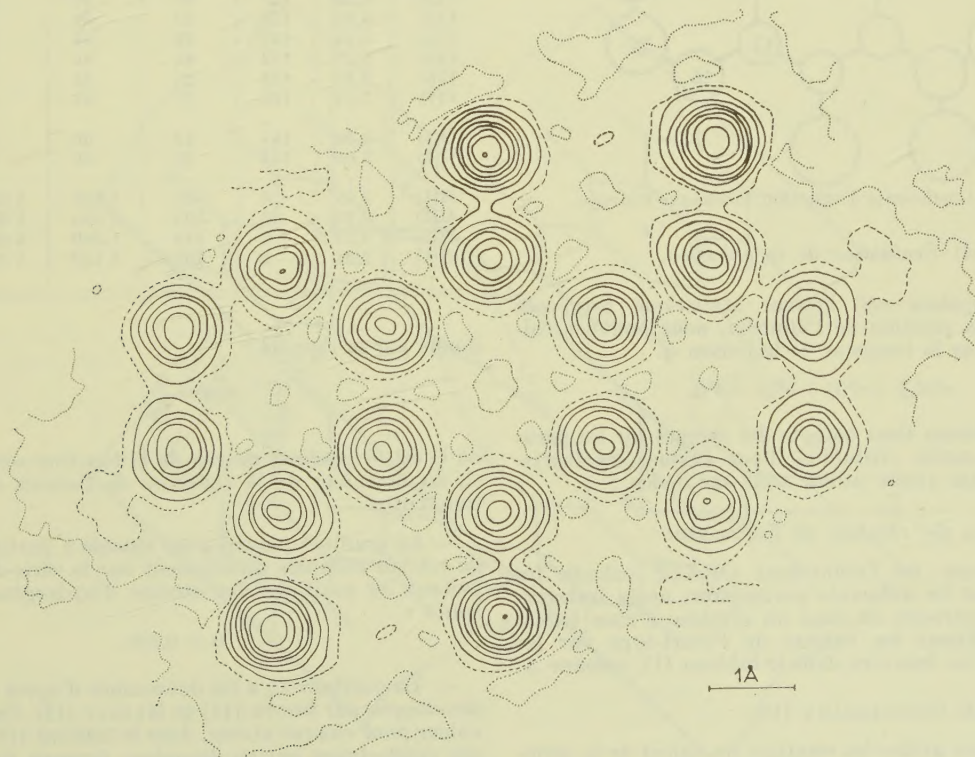


Fig. 3. — Coupe par le plan moyen de la molécule, de la fonction de densité électronique.

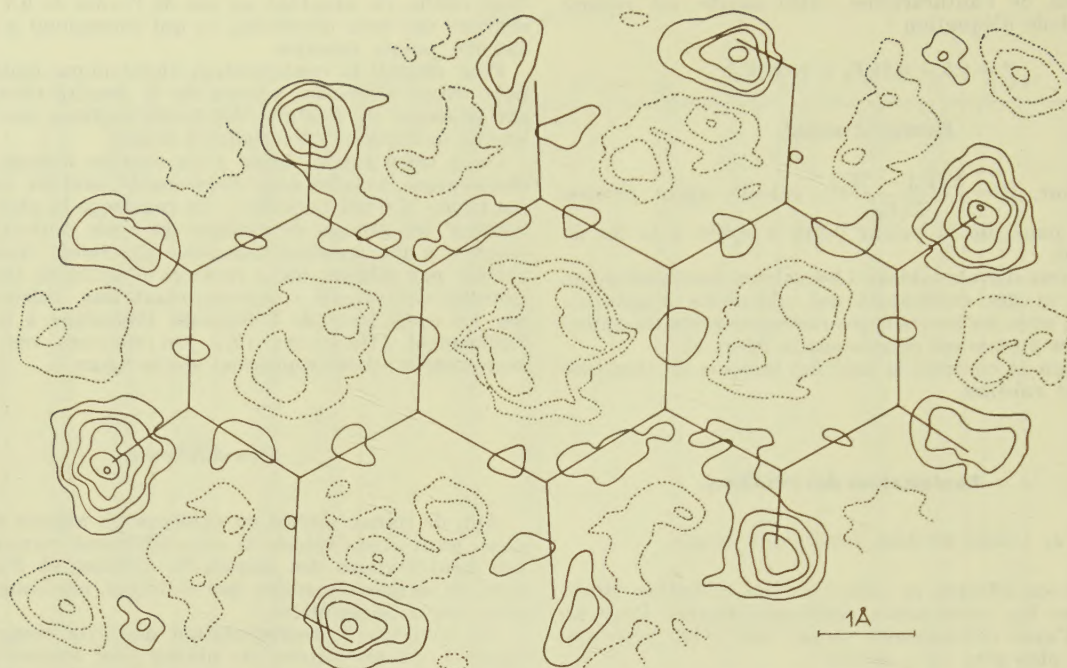


Fig. 4. — Coupe par le plan moyen de la molécule, de la fonction série-différence.

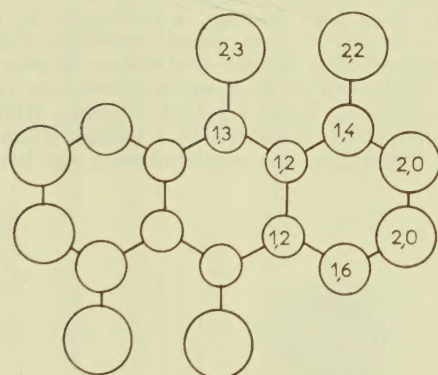


Fig. 5. — Coefficients d'agitation thermique isotrope.

d) Évaluation de la précision.

Si nous appelons $\sigma(i)$ l'erreur statistique (supposée isotrope) sur la position de l'atome i , nous pouvons calculer l'erreur sur la longueur de la liaison ij .

$$\sigma^2(d_{ij}) = \sigma^2(i) + \sigma^2(j) + \delta^2 ij,$$

où le dernier terme tient compte des erreurs sur les paramètres de la maille cristalline. Pour évaluer les écarts-types $\sigma(i)$, nous avons utilisé trois méthodes :

a) Utilisation des résultats de l'affinement.

Le programme de l'affinement ORXLS calcule les écarts-types sur les différents paramètres; après transformation en angstroms et dans un système d'axes trirectangle, on obtient les valeurs de l'écart-type sur les positions que l'on trouvera dans le tableau III, colonne A.

β) Méthode de CRUICKSHANK (10).

Cette méthode utilise les résultats du calcul de la série-différence. L'écart-type sur une position atomique est

TABLEAU III

	p	C_0	A 10^{-4} Å	B 10^{-4} Å	C 10^{-4} Å	$\sigma(i)$ 10^{-4} Å
C(1)	5,71	168	27	48	57	39
C(2)	5,38	145	30	56	67	45
C(3)	5,25	136	29	59	67	45
C(4)	5,44	149	28	54	59	42
C(5)	5,77	172	24	46	55	37
C(6)	5,85	178	24	45	55	36
C(7)	5,71	168	27	48	55	39
O(1)	4,78	144	22	56	42	37
O(2)	5,00	161	22	50	42	35
H(1)	3,04	6	460	1 390	1 330	920
H(2)	2,99	6	490	1 450	1 330	950
H(3)	3,12	6	510	1 300	1 330	910
H(4)	2,91	5	490	1 450	1 330	950

donné par le rapport :

$$\sigma(x) = \frac{G}{C_0},$$

où G est le gradient moyen de la fonction série-différence, C_0 est la valeur de la courbure de l'atome considéré, en son centre.

— Le gradient moyen a été calculé à partir d'un millier de relevés effectués directement sur la série-différence, en évitant les positions des atomes d'hydrogène, non soustraits :

$$G = 0,800.$$

— La courbure C_0 a été déterminée d'après une méthode développée par BOOTH (11) et HEMILY (12). On trouvera sa valeur pour chaque atome, dans le tableau III. Les valeurs des écarts-types qui en découlent figurent dans ce même tableau, colonne B.

β) Méthode de BOOTH.

Une des méthodes proposées par BOOTH (11) pour calculer l'erreur sur les paramètres, est résumée par la formule :

$$\sigma(x) = K \cdot \sigma_1(F_0),$$

où $\sigma_1(F_0)$ est l'écart-type général sur les facteurs de structure observés et où K , différent pour chaque atome, est fonction notamment du numéro atomique et du facteur de forme p de l'atome, dont la densité électronique est supposée obéir, près du centre, à une loi de GAUSS :

$$\rho(r) = Z \cdot (p/\pi)^{3/2} \cdot \exp(-pr^2).$$

Le coefficient p était connu comme résultat intermédiaire dans le calcul de la courbure. L'écart-type $\sigma_1(F_0)$ a été déterminé par deux méthodes :

1° à l'aide des résultats définitifs de l'affinement, l'erreur sur les facteurs de structure calculés étant alors supposée nulle;

2° à l'aide de l'écart entre les deux séries de mesures indépendantes que nous avons effectuées.

Dans les deux cas, nous trouvons une valeur voisine de 0,90. On en déduit les valeurs de l'écart-type données dans la colonne C du tableau III.

Si nous comparons les différents résultats contenus dans les colonnes A, B et C, nous pouvons constater :

1° que les méthodes de CRUISKSHANK et de BOOTH donnent sensiblement le même résultat — ce qui est normal — la seconde méthode étant au fond une forme simplifiée de la première;

2° que la méthode utilisant l'affinement donne des résultats moins élevés que les deux autres. Nous avons pris

comme erreur statistique une valeur moyenne en tenant compte de la précision de chacune des méthodes (tableau III, dernière colonne).

e) Description de la structure cristalline.

Considérons les deux molécules centrées aux sommets $\bullet 010^\circ$ et $\bullet 100^\circ$ de la maille élémentaire. D'après l'équation du plan moléculaire moyen donnée plus haut, ces molécules sont pratiquement coplanaires : leurs deux plans sont distants de moins de deux dixièmes d'angstroem (fig. 6).

Il s'ensuit que la structure est constituée de molécules alignées en « bandes » rectilignes, ayant une dizaine d'angstroems de large, et de longueur infinie.

Ces bandes sont empilées perpendiculairement à une direction faisant avec l'axe $\vec{b}$ un angle d'environ 50° .

Les molécules centrées dans le plan $z = 1/2$ sont inclinées dans l'autre sens à cause des axes binaires hélicoïdaux situés à $z = 1/4$ et $3/4$ (fig. 7).

C'est entre les molécules constituant une même « bande » que l'on trouve les distances intermoléculaires les plus courtes : 2,79 et 3,90 Å (fig. 6, 7 et 8, tableau IV) entre quatre atomes d'oxygène. Des liaisons hydrogène dont nous parlerons plus bas jouent peut-être un rôle dans la stabilité du système. Il est intéressant de remarquer que ce sont les deux atomes d'oxygène des groupes carbonyles qui sont les plus rapprochés.

La distance de deux « bandes » successives, très courte, correspond à un empilement compact de molécules aromatiques : 3,36 Å. Les distances analogues sont de 3,54 Å dans l'antraquinone, le pyrène et le dibenzanthracène, de 3,40 Å dans la naphthazarine C et de 3,34 Å dans le graphite et la naphthazarine A.

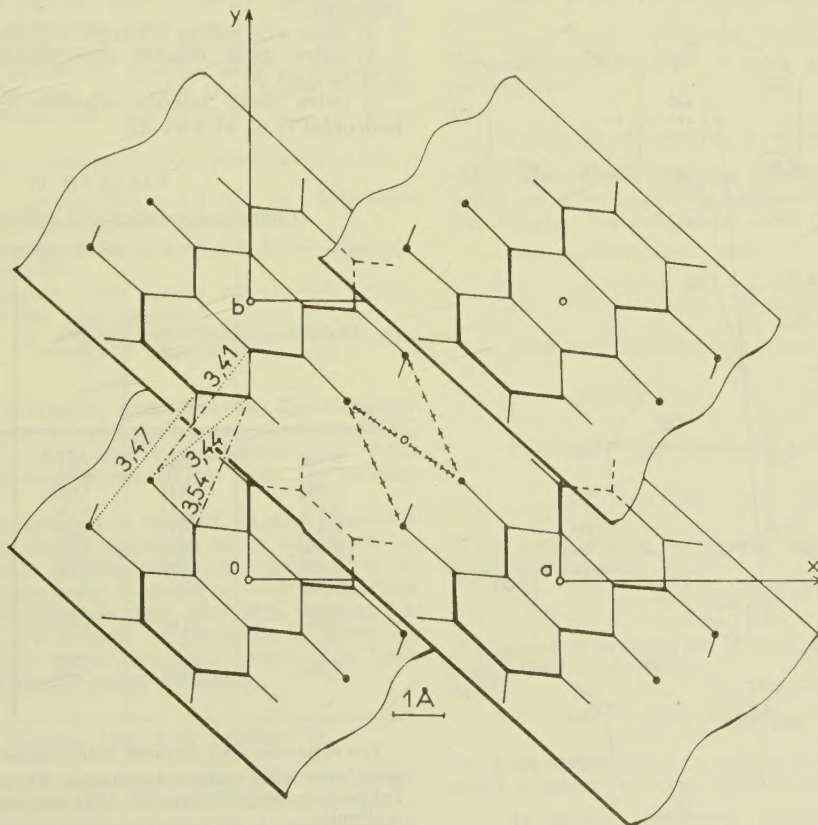
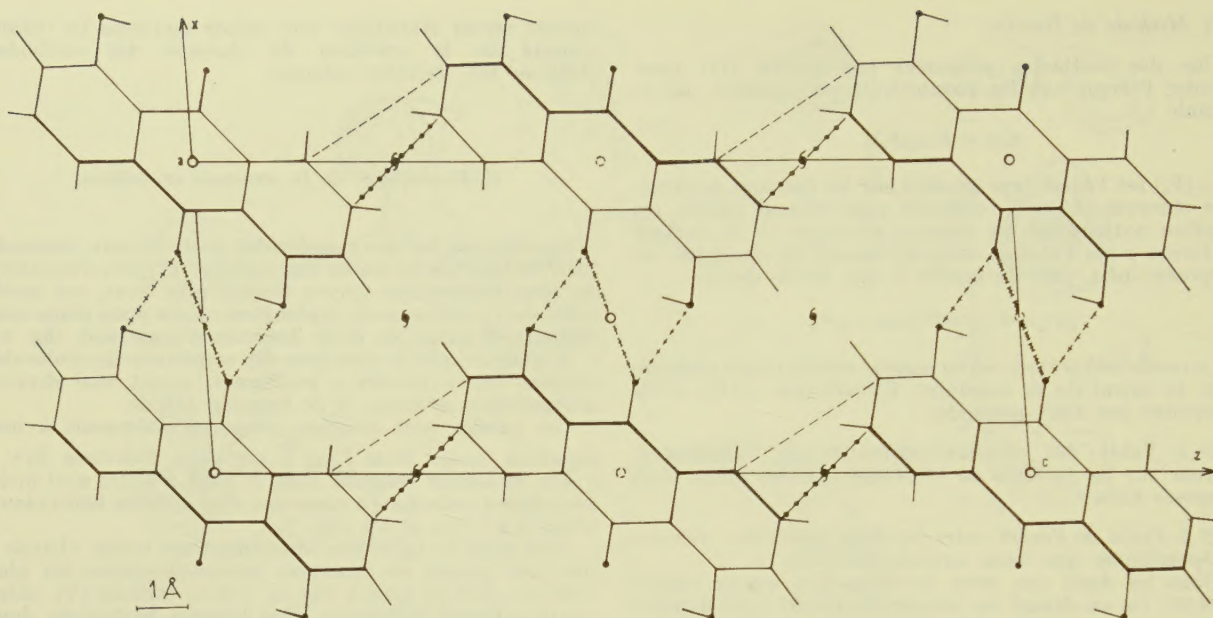


Fig. 6. — Disposition des molécules, vue parallèlement à l'axe $\vec{a}$.



Contacts intermoléculaires: ———— 2,79 Å - - - - - 3,00 Å - - - - - 3,64 Å ······ 3,65 Å

Fig. 7. — Disposition des molécules, vue parallèlement à l'axe $\vec{b}$.

Nous avons réuni dans le tableau IV les distances intermoléculaires les plus courtes (on considère qu'au delà de 3,7 Å aucune interaction n'existe). On voit que ces distances peuvent être classées en trois groupes de longueur croissante :

- dans une même « bande » (2,79 et 3,00 Å);
- entre deux bandes superposées (3,41, 3,45, 3,47, 3,54 et 3,60 Å);
- entre deux bandes séparées par un axe binaire hélicoïdal (3,64 et 3,65 Å).

TABLEAU IV

Distances intermoléculaires inférieures à 3,7 Å.

Distance (Å)	entre l'atome	et l'atome	appartenant à la molécule centrée au point		
			$x/a =$	$y/b =$	$z/c =$
2,79 ₃	O(1)	$\overline{O(1)}$	1	— 1	0
2,99 ₈	O(1)	O(2)	1	— 1	0
3,40 ₆	O(1)	C(5)	0	— 1	0
3,44 ₆	O(1)	C(4)	0	— 1	0
3,46 ₈	O(2)	C(3)	0	— 1	0
3,54 ₂	C(7)	C(4)	0	— 1	0
3,59 ₈	C(5)	O(2)	— 1	0	0
3,64 ₂	C(4)	$\overline{C(2)}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
3,64 ₇	C(3)	$\overline{C(3)}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Les distances sont données entre atomes de carbone ou d'oxygène, sans tenir compte des atomes d'hydrogène. O(1) représente l'atome centrosymétrique de O(1) par rapport au centre de la molécule.

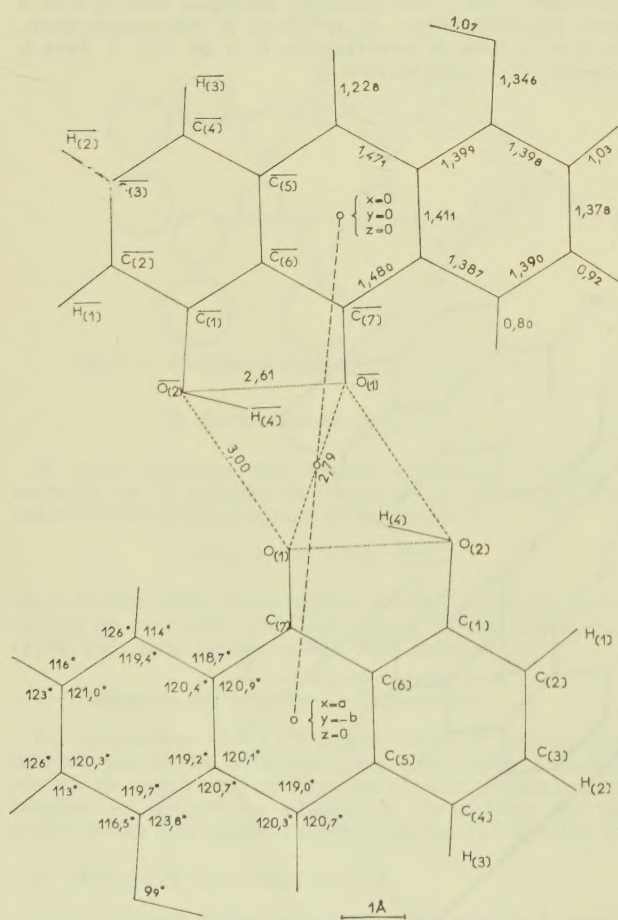


Fig. 8. — Longueur des liaisons et angles de valence.

f) Description de la molécule.

1. Planéité moléculaire.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 9 les distances des atomes au plan moyen du noyau anthracénique, en millièmes d'angstroem. Seuls les atomes d'oxygène peuvent être considérés comme hors de ce plan, d'une manière significative. Rappelons en effet les critères préconisés par CRUICKSHANK (10), pour déterminer si une différence est significative lorsque l'on connaît l'écart-type correspondant :

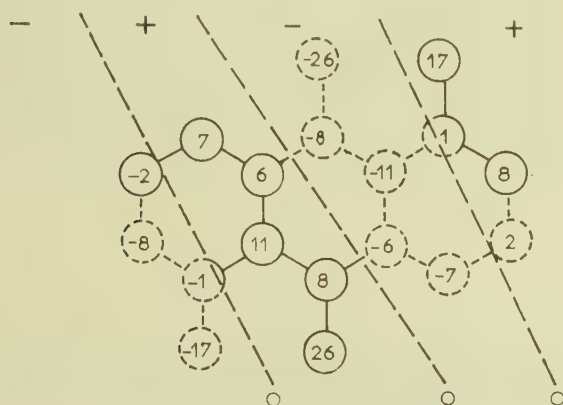


Fig. 9. — Distances au plan moyen des atomes de carbone en millièmes d'angstroem.

Soit δ la distance d'un atome au plan moyen, et σ l'écart-type sur la position atomique. σ étant une erreur statistique, l'erreur réelle peut lui être supérieure ou inférieure. Cette dernière est inconnue, mais l'on peut calculer la probabilité pour qu'elle soit, par exemple, le triple de l'erreur statistique. On trouve, dans ce cas, une probabilité de 0,1 %, c'est-à-dire que si δ vaut trois fois σ , l'atome considéré n'est certainement pas contenu dans le plan moyen.

Voici le tableau des critères adoptés par CRUICKSHANK :

- Si $\delta/\sigma > 3,1$ (probabilité $< 0,1$ %), la différence est considérée comme hautement significative;
- Si δ/σ est compris entre 2,3 et 3,1 ($P < 1$ %), la différence est significative;
- Si δ/σ est compris entre 1,6 et 2,3 ($P < 5$ %), la différence est peut-être significative;
- Si $\delta/\sigma < 1,6$ ($P > 5$ %), la différence n'est pas significative.

Dans notre cas particulier, nous trouvons des distances non significatives pour les atomes de carbone C (1), C (2), C (3), C (5) et C (7), peut-être significatives pour C (4) et C (6), et hautement significatives pour les atomes d'oxygène.

Cependant, si l'on examine la figure 9, on peut constater que la déformation de la molécule est « cohérente », c'est-à-dire que même les distances non significatives ne semblent pas — en grandeur et en signe — être réparties au hasard. L'erreur réelle pourrait donc être inférieure à l'erreur statistique. On a tracé en tirets sur la figure les lignes où la molécule perce son plan moyen. Les trois droites sont approximativement parallèles.

2. Longueur des liaisons (fig. 8 et tableau V).

La longueur de la liaison carbonyle C (7) = O (1) est normale : 1,23 Å, de même que celles des liaisons « simples » C (6) — C (7) et C (5) — C (7) (1,47 et 1,49 Å contre 1,50 Å dans l'anthraquinone).

TABLEAU V

Longueur des liaisons et angles de valence.

Liaison	Longueur Å	Erreur Å	Angle	Valeur degrés	Erreur degrés
C(1)—C(2)	1,398	0,006	C(1) C(2) C(3)	120,3	0,4
C(2)—C(3)	1,378	0,006	C(2) C(3) C(4)	121,0	0,5
C(3)—C(4)	1,390	0,006	C(3) C(4) C(5)	119,4	0,5
C(4)—C(5)	1,387	0,006	C(4) C(5) C(6)	120,4	0,4
C(5)—C(6)	1,411	0,005	C(5) C(6) C(1)	119,2	0,4
C(6)—C(1)	1,399	0,005	C(6) C(1) C(2)	119,7	0,4
C(6)—C(7)	1,471	0,005	C(5) C(6) C(7)	120,1	0,4
C(5)—C(7)	1,480	0,005	C(6) C(5) C(7)	120,9	0,4
C(7)—O(1)	1,228	0,005	C(6) C(7) C(5)	119,0	0,4
C(1)—O(2)	1,346	0,005	O(1) C(7) C(6)	120,3	0,4
C(2)—H(1)	(1,0	0,1)	O(2) C(1) C(6)	123,8	0,4
C(3)—H(2)	(0,9	0,1)	C(1) C(2) H(1)	(113	4)
			C(2) C(3) H(2)	(123	5)
C(4)—H(3)	(0,8	0,1)	C(3) C(4) H(3)	(126	6)
O(2)—H(4)	(1,1	0,1)	C(1) O(2) H(4)	(99	4)

La liaison oxhydrile C (1) — O (2) (1,35 Å) est raccourcie par conjugaison avec le cycle C (1 à 6).

La longueur moyenne des liaisons dans les deux cycles externes de la molécule est normale : $1,394 \pm 0,003$ (1,395 Å en moyenne dans les molécules aromatiques). Cependant, la résonance n'est pas totale : si nous appliquons les critères de CRUICKSHANK à la comparaison entre les longueurs des liaisons du cycle et leur moyenne, nous trouvons :

- pour C (1) — C (2), C (1) — C (6) et C (3) — C (4) une différence non significative;
- pour C (4) — C (5) une différence peut être significative;
- pour C (2) — C (3) et C (5) — C (6) une différence hautement significative : le cycle n'est donc certainement pas régulier.

3. Angles de valence (fig. 8 et tableau V).

Les deux cycles externes présentent les mêmes irrégularités pour les angles de valence que pour les longueurs des liaisons. Les différences avec 120° sont :

- non significatives pour



- peut-être significatives pour



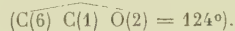
- hautement significatives pour



Le cycle central se trouve légèrement étiré vers les atomes d'oxygène



L'atome d'oxygène du groupe oxhydrile est nettement rejeté vers l'extérieur



On peut remarquer à ce propos la différence « de comportement » entre les deux liaisons carbone-oxygène :

- la liaison carbonyle, rigide, entraîne l'atome de carbone C (7) hors du plan moyen (voir la figure 9) et

reste approximativement dans le plan médiateur de la molécule (fig. 8)

— la liaison oxhydrile, par contre, est beaucoup moins rigide : l'atome de carbone C (1) reste dans le plan moyen, tandis que les angles



diffèrent de plus de huit degrés. En résumé, les deux atomes d'oxygène tendent à s'écarter l'un de l'autre :

- 1° dans le plan de la molécule (de 0,1 Å environ);
- 2° de part et d'autre de ce plan (de 0,02 Å environ).

4. Atomes d'hydrogène.

Comme nous l'avons vu en étudiant la série-différence, les huit atomes d'hydrogène de la molécule apparaissent nettement. Il serait cependant illusoire d'attendre de la méthode utilisée des renseignements très précis sur les atomes d'hydrogène. Le pouvoir diffractant des atomes est fonction :

- de leur numéro atomique;
- de l'angle de diffraction.

Dans le cas de l'anthrarufine, le pouvoir diffractant moyen des atomes d'hydrogène représente (sans tenir compte de l'agitation thermique).

- 6,5 % de l'ensemble pour $\sin \theta = 0$;
- 3,3 % — — — $\sin \theta = 0,5$;
- 1,1 % — — — $\sin \theta = 1$.

On voit que :

1° Quelle que soit la tache considérée, les atomes d'hydrogène y contribuent toujours pour une faible part;

2° Cette contribution est beaucoup plus importante pour les taches de faible $\sin \theta$. Ce sont en général les taches les plus fortes, pour lesquelles l'erreur est la plus élevée.

Ces considérations expliquent la mauvaise définition des atomes d'hydrogène. Les distances carbone-hydrogène, normalement de l'ordre de 1,1 Å, sont systématiquement trop courtes (1,0 0,9 et 0,8 Å), ce qui est classique dans le cas des résolutions de structures au moyen des rayons X [JELLINEK (13)].

5. Anisotropie thermique.

Les coefficients β_{ij} des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène ont été affinés en même temps que les coordonnées atomiques. Le tableau I donne leur valeur finale, ainsi que l'écart-type correspondant.

Le programme ORXFE (14) nous a permis de calculer :

- 1° l'orientation des axes principaux de ces ellipsoïdes thermiques;
- 2° le déplacement quadratique moyen suivant chacun des trois axes principaux (tableau VI).

Si, par analogie, on appelle « ellipticité » le rapport entre le plus grand et le plus petit axe de l'ellipsoïde thermique, on trouve des valeurs inférieures à 2 pour tous les atomes, sauf pour l'oxygène O (1) où cette grandeur, qui peut caractériser l'anisotropie de l'atome, atteint la valeur 3,3. On trouvera sur la figure 10 la représentation des ellipsoïdes d'agitation thermique. Pour la commodité du dessin, l'échelle de ceux-ci a été choisie double de l'échelle des liaisons. Les déplacements thermiques sont donc moins importants qu'ils n'apparaissent sur la figure.

On voit que seuls les atomes d'oxygène présentent une anisotropie importante.

Le coefficient de température de DEBYE-WALLER est défini par la formule :

$$B = 8 \pi^2 \bar{u}^2$$

TABLEAU VI

Composantes du déplacement quadratique moyen dû à l'agitation thermique suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes. Leur moyenne quadratique et le coefficient de Debye-Waller correspondant. Chaque valeur est accompagnée de son écart-type.

	u_1	σ	u_2	σ	u_3	σ	u	σ	B	σ
	10^{-3} Å		10^{-3} Å		10^{-3} Å		10^{-3} Å		Å ²	
C(1)	107	6	140	4	153	4	135	3	1,43	0,10
C(2)	134	5	155	5	179	4	157	3	1,95	0,11
C(3)	113	6	174	5	180	4	158	3	1,99	0,12
C(4)	101	6	158	4	163	4	143	3	1,62	0,10
C(5)	82	7	130	4	146	4	122	3	1,18	0,09
C(6)	81	7	133	4	140	4	121	3	1,15	0,09
C(7)	89	7	132	4	157	4	129	3	1,32	0,09
O(1)	71	6	169	3	233	3	171	3	2,31	0,09
O(2)	109	4	162	3	212	3	166	2	2,19	0,08

où $\bar{u}^2$ est le carré quadratique moyen :

$$\bar{u}^2 = 1/3.(\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2 + \bar{u}_3^2).$$

On retrouve par cette méthode les valeurs des coefficients de température calculés par la formule de HAMILTON (8) directement à partir des coefficients β_{ij} des ellipsoïdes thermiques (tableau VI, fig. 5).

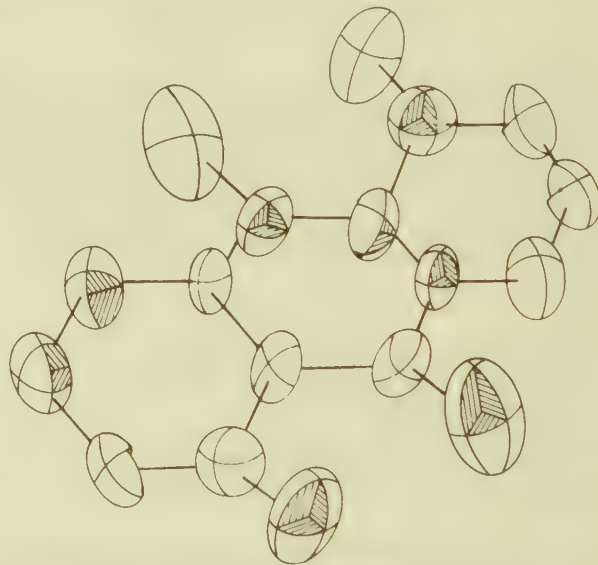


Fig. 10. — Ellipsoïdes d'agitation thermique.

6. Liaisons hydrogène.

Nous avons vu que la distance entre les atomes d'oxygène des groupes carbonyle et oxhydrile est très courte : 2,61 Å (fig. 8). Cette distance est imposée par la position de l'oxhydrile en α . L'atome d'hydrogène se trouve légèrement à l'extérieur de la droite O (1), O (2), de telle sorte que les atomes O (1), C (7), C (1), O (2) et H (4) forment un cycle hexagonal aplati. La liaison hydrogène correspondante est très forte.

Il est possible qu'il existe également des liaisons hydrogène intermoléculaires, assurant la cohésion du cristal, entre carbonyles et oxhydriles de deux molécules voisines. Les atomes d'hydrogène formeraient alors une liaison hydrogène dite « fourchue » entre un oxhydrile et deux carbonyles.

On trouve relativement peu d'exemples de telles liaisons hydrogène « fourchues ». Elles ont cependant été signalées notamment dans les structures cristallines de la glycine (15) et de l'acide violurique monohydraté (16). Dans ce dernier cas, on trouve une similitude remarquable des distances séparant les trois atomes d'oxygène avec celles de l'anthrarufine (fig. 11). Cependant les dispositions des liaisons avec l'atome d'hydrogène sont totalement différentes, ainsi que la position de ce dernier.

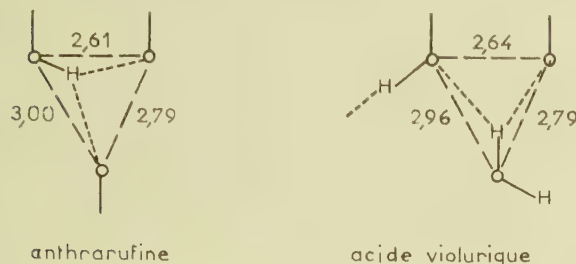


Fig. 11.

VI. — Conclusion.

Nous avons tenté d'apporter à la résolution de la structure cristalline de l'anthrarufine la plus grande précision possible, compte tenu des appareils dont nous disposons. L'erreur statistique sur la longueur des liaisons est toujours inférieure au centième d'angstroem. La particularité la plus remarquable de la structure est la disposition relative des molécules d'une même couche, reliés par un système constitué de quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'hydrogène.

Des trois formes proposées figure 1, la forme C pouvait être éliminée dès le stade initial par la connaissance de la centrosymétrie moléculaire. Entre les formes A et B, il est désormais acquis que la première correspond à la réalité, du moins pour la molécule dans l'état cristallisé. On trouve en effet pour les liaisons carbonyle (1,23 Å) et carbone-oxhydrile (1,35 Å) des longueurs respectivement égales à celles qui ont été déterminées par exemple pour l'anthraquinone (17) : 1,24 Å et pour le résorcinol (18) : 1,36 Å,

Remerciements.

L'auteur exprime toute sa gratitude à Mlle STORA, Directeur scientifique au CNRS, qui a bien voulu l'accueillir dans son laboratoire et lui permettre d'effectuer ce travail. Il remercie chaleureusement ses collègues et les techniciens du laboratoire, ainsi que les opérateurs du Centre de Calculs du CNRS.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. GILLET et J. C. PARIAUD, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2624
- (2) G. von ELLER, *Bull. Soc. Min. Crist.*, 1955, **78**, 157.
- (3) D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.*, 1954, **7**, 746.
- (4) A. J. C. WILSON, *Nature*, 1942, p. 150.
- (5) W. R. BUSING et H. A. LEVY, Oak-Ridge National Laboratory, 1959, ORXLS: A crystallographic least squares refinement program for the IBM 704 computer.
- (6) A. J. C. WILSON, *Acta crystallogr.*, 1949, **2**, 318.
- (7) D. W. J. CRUICKSHANK et al. dans *Computing methods and the phase problem in X-Ray Crystal analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1961, p. 32.
- (8) W. X. SLY et D. P. SHEOMAKER, M.I.T., 1960, MIFR 1, Two and three-dimensional crystallographic Fourier summations program for the IBM 704 computer.
- (9) HAMILTON, *Acta crystallogr.*, 1959, **12**, 609.
- (10) D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.*, 1949, **2**, 65 et 154.
- (11) A. D. BOOTH, *Proc. Roy. Soc., A.*, 1946, **188**, 77.
- (12) P. W. HEMILY, *Mém. des Serv. chim. de l'État*, 1953, **38**, 1^{er} fasc.
- (13) F. JELLINEK, *Acta crystallogr.*, 1963, **16**, 471.
- (14) W. R. BUSING et H. A. LEVY, O.R.N.L., 1959, ORXFE: A crystallographic function and error program for the IBM 704 computer.
- (15) Dans A. I. KITAIGORODSKII: *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New-York, p. 301.
- (16) B. M. CRAVEN et Y. MASERENHAS, *Acta crystallogr.*, 1964, **17**, 407.
- (17) K. LONSDALE et al., *Acta crystallogr.*, 1966, **20**, 1.
- (18) Dans A. I. KITAIGORODSKII, *op. cit.*, p. 351.
- (19) J. GUILHEM, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1964, **258**, 617.

Note ajoutée sur l'épreuve. Une étude parallèle vient d'être publiée dans le numéro de Décembre 1966 de la revue *Acta Crystallographica* par D. HALL et C. L. NOBBS (*Acta Crystallogr.*, **21**, 927). L'auteur du présent mémoire publie dans la même revue une courte note dans laquelle sont comparés les deux ensembles de résultats indépendant (*Acta Crystallogr.*, **22**, sous presse).

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2^e trimestre 1967.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

N° 295. — Détermination par les rayons X de la structure cristalline de dihydroxyanthraquinones.

II. — Structure cristalline de l'alizarine,

par Jean GUILHEM.

(Laboratoire de cristallographie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, V^e.)

(Manuscrit reçu le 7.12.66.)

La structure cristalline de la dihydroxy-1,2 anthraquinone-9,10 a été déterminée par la diffraction des rayons X. L'alizarine cristallise dans le groupe spatial monoclinique non centré P_2 , avec trois molécules (54 atomes) dans l'unité asymétrique : $a = 21,04$, $b = 3,75$, $c = 20,12$ Å, $\beta = 104,5^\circ$. La structure a été résolue par l'étude de la fonction de Patterson et la position des atomes déterminée par des séries de Fourier tridimensionnelles. Le raffinement par les moindres carrés n'a pu être mené à son terme faute d'ordinateur assez puissant. Néanmoins, la précision actuelle, de 0,06 Å sur les longueurs des liaisons, est suffisante pour décrire l'arrangement moléculaire.

I. — Introduction.

La détermination de la structure cristalline de l'alizarine a été entreprise dans le cadre de l'étude par la diffraction des rayons X des dihydroxyanthraquinones-9,10 (4).

Colorant de la garance et tête de file des colorants

anthraquinoniques, l'alizarine est le plus important des corps de cette série.

Des études radiocristallographiques avaient été entreprises auparavant par NEUHAUS (1, 2) puis FREYER (3), mais ces auteurs admettaient une symétrie orthorhombique qui n'est qu'approchée.

Nous avons repris ce problème afin de déterminer la véritable symétrie cristalline et la position des molécules dans la maille élémentaire.

II. — Caractères cristallographiques élémentaires.

1) Morphologie.

Les cristaux se présentent sous la forme de longues aiguilles de section losangique, de couleur rouge orangé. Au microscope polarisant, on observe une extinction droite.

2) Techniques et méthodes utilisées.

a) Enregistrement des données.

Les taches de diffraction ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés, à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg Nonius. Nous avons utilisé la raie $K\alpha$ du cuivre, isolée par un filtre de nickel.

b) Mesure des intensités. Corrections.

Les intensités ont été mesurées au moyen d'un microdensitomètre Huet. Les corrections suivantes leur ont été appliquées :

— Lorentz-polarisation-rotation : les calculs correspondants ont été effectués en une fois sur ordinateur Bull.

— Dédoubllement des taches : correction destinée à tenir compte du caractère de doublet de la raie utilisée. Elle a été effectuée graphiquement, pour chaque strate, à partir de la mesure du profil d'une tache non dédoublée.

— Correction de PHILLIPS (5) : elle a été également déterminée graphiquement.

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, nos cristaux étant très peu absorbants pour la radiation utilisée : $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$.

3) Système cristallin.

Les clichés de cristal oscillant, autour de l'allongement, indiquent une courte périodicité (3,75 Å), interdisant toute superposition d'atomes sur la projection perpendiculaire, donc a priori favorable à une étude aux rayons X. On observe sur ces clichés une symétrie au moins monoclinique.

Le diagramme de Weissenberg correspondant semble indiquer une symétrie orthorhombique. Cependant, on observe un dédoublement des taches appartenant à l'une des rangées cristallographiques (fig. 1), révélant une macle



Fig. 1. — Diagramme de Weissenberg hOl cristal maclé.

caractéristique des cristaux pseudo-orthorhombiques. L'angle entre les deux éléments de la macle est de $1,4^\circ$. La recherche systématique d'un cristal non maclé, nécessitant pour chaque essai l'enregistrement d'un diagramme de Weissenberg, s'est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un individu apparemment unique (fig. 2).

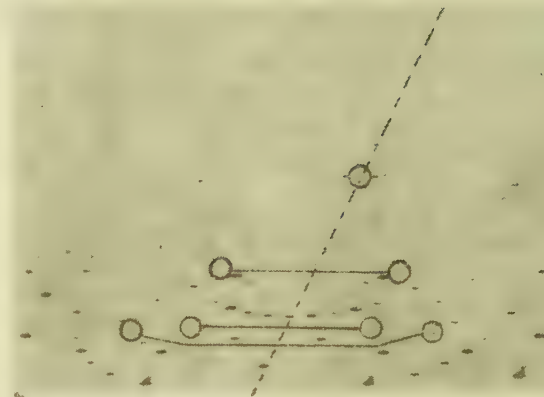


Fig. 2. — Diagramme de Weissenberg hOl Cristal unique.

Le cliché correspondant présente toujours en apparence une symétrie orthorhombique. On y remarque cependant des différences importantes d'intensité entre des taches que la symétrie orthorhombique devrait rendre identiques (par exemple les taches cerclées sur la figure 2).

Ces diverses considérations nous ont amené à rejeter l'appartenance du cristal au système orthorhombique, contrairement aux travaux antérieurs (1, 2, 3). L'alizarine est donc monoclinique.

4) Groupe spatial.

Les axes pseudo-orthorhombiques ($\beta = 90,7^\circ$) conduisant à une maille multiple, nous avons préféré choisir dans le plan perpendiculaire à l'allongement deux axes faisant un angle assez différent de 90° , mais correspondant à une maille simple :

$$\begin{aligned} a &= 21,04 \pm 0,04 \text{ Å}, \\ b &= 3,75 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ c &= 20,12 \pm 0,04 \text{ Å}, \\ \beta &= 104,5^\circ \pm 0,1^\circ. \end{aligned}$$

Le volume de la maille est de $1\,540 \pm 20 \text{ Å}^3$.

La densité, mesurée à la balance de Westphal, est de 1,54. La densité calculée est de 1,55 si le nombre de molécules contenues dans la maille est $Z = 6$.

Les extinctions systématiques s'observent seulement pour $h \neq 2n$ sur hOl et $k \neq 2n$ sur OkO .

Cette dernière extinction est douteuse; en effet, à cause de la courte périodicité b , seules quatre taches sont théoriquement observables sur la rangée OkO : une seule est effectivement visible, 040 , très faible. L'extinction de 010 et 030 peut donc être fortuite au même titre que celle de 020 , qu'aucune symétrie ne peut expliquer.

Les seuls groupes spatiaux monocliniques compatibles avec ces extinctions sont :

$$Pa, P2/a \quad \text{et} \quad P2_1/a,$$

les deux derniers, centrés, admettant quatre positions générales.

La maille contenant six molécules non centrosymétriques, le seul groupe spatial compatible est Pa , non centré, avec deux groupes de trois molécules en position générale, soit 54 atomes de carbone et d'oxygène dans l'unité asymétrique.

III. — Projection de la fonction de Patterson (Fig. 3).

La projection (xOz) a été obtenue d'abord au Photosommateur Harmonique (6), puis calculée point par point par l'ordinateur IBM 704 (Programme MIFR1, 7).

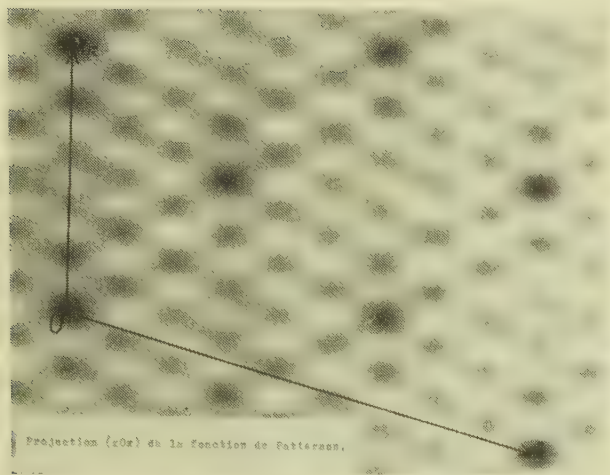


Fig. 3.

On peut d'abord observer sur cette projection deux pics très intenses situés aux positions $x = 1/3$, $z = 1/3$ et $x = 1/6$, $z = 2/3$.

Pseudo-origines. — Considérons une structure imaginaire dont l'unité asymétrique serait formée de deux triangles LMN et L'M'N' (fig. 4 a et b, 5 a et b). Dans le

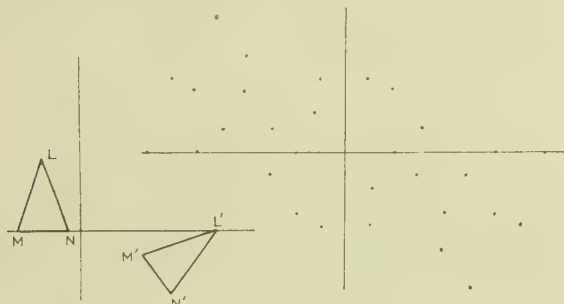


Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

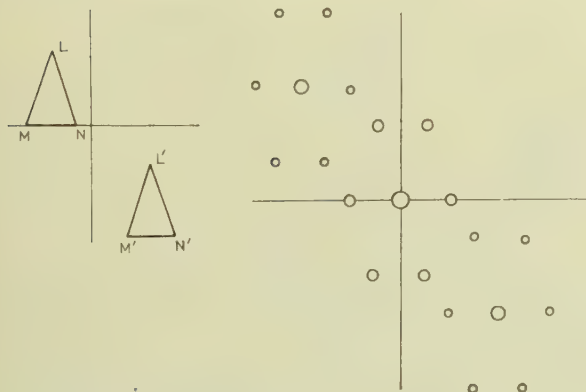


Fig. 5 a.

Fig. 5 b.

cas où les deux triangles ont une orientation relative quelconque (fig. 4 a), le diagramme de Patterson correspondant (fig. 4 b) ne présente pas de particularité notable. Au contraire, lorsque les deux triangles sont parallèles (fig. 5 a), le diagramme possède deux pics intenses entourés de satellites disposés de la même manière qu'autour de l'origine. La position de ces pseudo-origines est donnée par la translation entre les deux triangles.

Dans le cas de l'alizarine, l'apparition d'une même figure autour de l'origine et autour des pics intenses conduit à considérer ces derniers comme des pseudo-origines. Cependant, il faut remarquer que la forme de la molécule est telle qu'une rotation d'un multiple de 60° provoque la superposition de presque tous les atomes. L'apparition des « pseudo-origines » sur la projection de Patterson nous indique donc :

1° que la disposition relative des molécules dans la maille est identique à celle des pseudo-origines;

2° que l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres est un multiple de 60° .

La comparaison de la hauteur des pics entourant l'origine d'une part, et les pseudo-origines d'autre part, nous a conduit à admettre que les projections des trois molécules sont parallèles, les groupes carbonyles étant orientés perpendiculairement à l'axe $\vec{a}$.

Examinons quel peut être l'aspect d'un Patterson déduit de six molécules reliées deux à deux par un plan de glissement (fig. 6 a). Chaque molécule étant supposée réduite

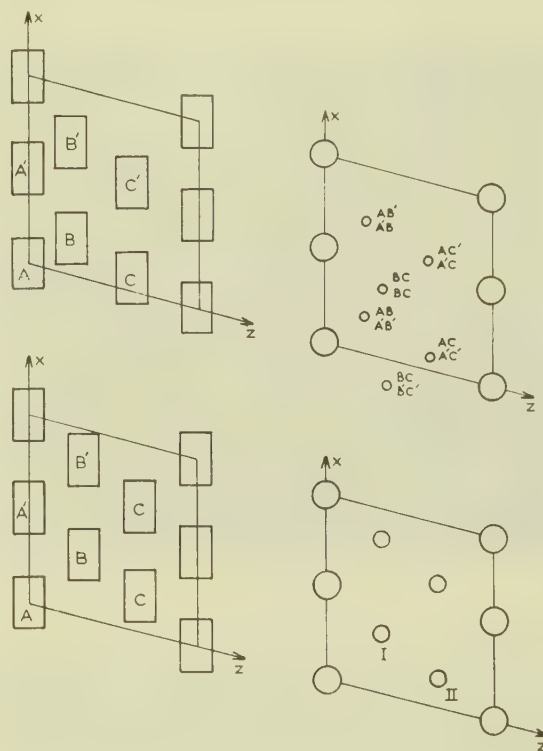


Fig. 6 a et b.

à son centre, la maille contient $6^2 = 36$ vecteurs inter-moléculaires. Si l'on tient compte de la centrosymétrie de la fonction de Patterson, il reste 18 vecteurs dans la maille. Lorsqu'on élimine les vecteurs superposés à l'origine et les pics de Harker dus au plan de glissement et situés sur la verticale du point $x = 1/2$, $z = 0$, il reste six vecteurs doubles :

$$\vec{AB} \ (\vec{A'B'}), \ \vec{AC}, \ \vec{BC}, \ \vec{AB'}, \ \vec{AC'}, \ \vec{BC'}.$$

Considérons à présent la disposition particulière des molécules dans notre maille (fig. 6 b), telle qu'on peut la déduire de la symétrie orthorhombique de la projection de Patterson (xOx) : les vecteurs $\vec{AB}$ et $\vec{BC'}$ sont équipollents; il s'ensuit qu'en projection les pics correspondant aux vecteurs $\vec{AB}$, $\vec{AC'}$ et $\vec{BC'}$ d'une part, et $\vec{AC}$, $\vec{BC}$ et $\vec{AB'}$ d'autre part, sont superposés.

IV. — Projection (zOx) de la densité électronique.

Le choix de l'origine étant arbitraire sur cette projection, nous avons placé le centre de l'une des molécules à l'origine, et les deux autres sur les positions des pseudo-origines :

$$x = 1/3, z = 1/3, \text{ et } x = 1/6, z = 2/3.$$

Les groupements oxhydriles sont substitués dans l'alizarine en (1, 2). Il est équivalent par simple retournement de la molécule de les considérer en position (3, 4), (5, 6) ou (7, 8). Cependant, l'unité asymétrique comportant trois molécules, les oxhydriles peuvent ne pas être dans la même position pour chacune d'entre elles. On a donc calculé tout d'abord la contribution aux facteurs de structure des noyaux anthraquinoniques, puis utilisé les phases obtenues pour calculer au photosommateur la projection (zOx) de la densité électronique. Les résultats étant encourageants, les positions des atomes correspondants ont été affinés par itérations successives (fig. 7).

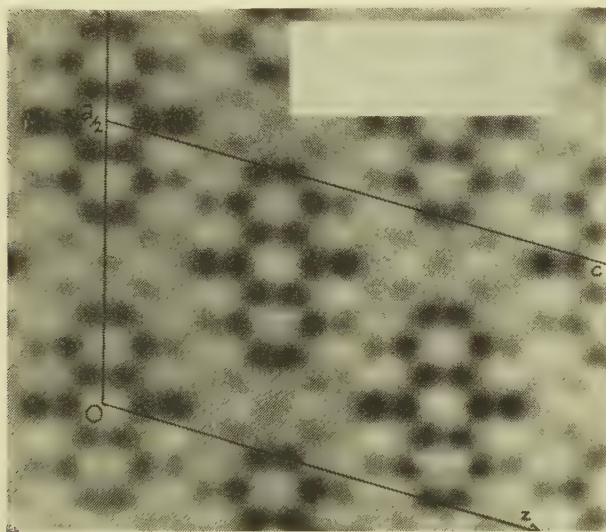


Fig. 7.

En ce qui concerne les oxhydriles, on voit apparaître sur les photosommes des pics surabondants, en chacune des positions (1, 2), (3, 4), (5, 6) et (7, 8) pour chacune des molécules. Ceci est dû à l'introduction dans le calcul des noyaux anthraquinoniques centrosymétriques, qui entraîne l'apparition de centres de symétrie entre les molécules.

Il n'est donc pas possible d'assigner a priori une position à chacun des couples d'oxhydriles. Le nombre d'hypothèses possibles est de $4^3 = 64$. Si l'on considère que le choix de l'origine est arbitraire, c'est-à-dire que celle-ci peut être prise indifféremment au centre de chacune des trois molécules, le nombre des hypothèses se trouve réduit à 24 (fig. 8).

Les 24 calculs ont été effectués systématiquement. Sur les photosommes obtenues, les groupements oxhydriles apparaissent chaque fois aux positions où ils ont été introduits. Aucun calcul ne semble plus satisfaisant que les autres, des résidus apparaissant toujours aux positions complémentaires.

La centro-symétrie apparente ne permettant pas le calcul de séries-différence, une étude à trois dimensions semblait inévitable.

Cependant, il était auparavant nécessaire de vérifier si l'hypothèse d'orientation moléculaire était légitime. Si l'on ne tient pas compte des oxhydriles, il y a $3^3 = 27$

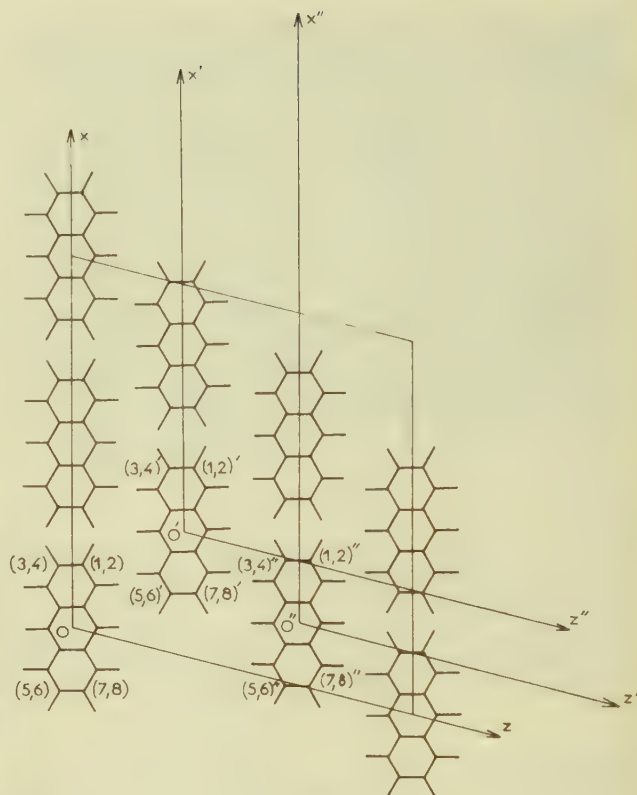


Fig. 8.

orientations possibles, nombre que l'on peut réduire à 10 si l'on tient compte du choix de l'origine. Les calculs ont été effectués, et la première hypothèse ($O = C \dots C = O$ perpendiculaire à $\vec{a}$ pour les trois molécules) s'est trouvée confirmée, la photosomme correspondante étant beaucoup plus nette que les autres.

V. — Étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

La fonction de Patterson à trois dimensions a été calculée par l'ordinateur IBM 704 avec le programme MIFR 1 (7).

Les deux pics les plus intenses sont situés aux positions suivantes :

$$x = 1/3, y = 0, z = 1/3 \quad (\text{Position I, fig 6 b}),$$

$$x = 1/6, y = 0, z = 2/3 \quad (\text{Position II}),$$

le pic II étant deux fois plus intense que le pic I, alors qu'en projection les hauteurs des pseudo-origines étaient identiques.

La netteté des pics entourant l'origine et les pseudo-origines, tant en projection que dans l'espace, et la cote nulle des pics I et II, nous indiquent qu'en première approximation :

1° les trois molécules sont à la même cote;

2° elles ont la même inclinaison par rapport au plan horizontal, de l'ordre de 25° .

Les trois molécules de l'unité asymétrique sont donc :

- soit toutes parallèles;
- soit deux parallèles et une antiparallèle aux deux premières.

Remarquons tout de suite qu'en raison du plan de glissement, les molécules homologues sont antiparallèles des molécules de l'unité asymétrique.

a) Supposons, en première hypothèse, que les molécules A, B, C, soient parallèles; les homologues A', B', C' leur sont antiparallèles. En position I, on aura donc :

1° un vecteur intermoléculaire AB correspondant à deux molécules parallèles, provoquant l'apparition d'une pseudo-origine vraie,

2° deux translations entre des molécules antiparallèles : les extrémités des vecteurs interatomiques correspondants sont dispersées sur une même verticale, et il n'y a de pseudo-origine qu'en projection.

Le phénomène inverse se produit en position II, où, deux pseudo-origines vraies se superposent, correspondant à $\overrightarrow{AB}$ et $\overrightarrow{BC}$. Cela explique l'intensité double du pic II.

b) Supposons à présent que A et B soient parallèles, et antiparallèles à C. On obtient alors trois « pseudo-origines vraies » en position I, et aucune en II, ce qui est contraire à l'expérience.

c) Si l'on tient compte du choix possible du sens d'inclinaison de la première molécule (ce qui revient à translater l'origine de $1/2 \vec{a}$), il n'y a que trois combinaisons compatibles avec la Patterson :

$$A//B//C, A//B'//C, A//B'//C'.$$

Cela revient d'ailleurs (fig. 8) à translater l'origine de $1/3 \vec{a} + 1/3 \vec{c}$ ou $1/6 \vec{a} + 2/3 \vec{c}$.

Il reste à présent à déterminer la cote commune des trois centres moléculaires, et la valeur de l'inclinaison. On a vu que sur la rangée OkO les taches 010, 020 et 030 sont absentes.

Les taches impaires 010 et 030 s'annulent pour les 48 atomes des noyaux anthraquinoniques :

— soit lorsque les centres des trois molécules sont situés à la cote $1/4$;

— soit lorsque les cotes des trois centres moléculaires sont $0,1/4$ et $1/2$. Cette dernière hypothèse est incompatible avec la fonction de Patterson, puisqu'on n'observe de pics intenses que dans la section 0.

La tache 020 s'annule pour une inclinaison particulière des molécules, de l'ordre de 20° , en accord avec la fonction de Patterson.

VI. — Étude de la fonction de densité électronique à trois dimensions.

Un calcul de facteurs de structure utilisant les coordonnées déduites des raisonnements précédents, permet d'obtenir un assez bon accord entre les facteurs de structure observés et calculés, en n'introduisant que les noyaux anthraquinoniques. Les phases calculées furent appliquées aux facteurs de structure observés pour le calcul de la fonction de densité électronique à l'aide du programme MIFR 1. La connaissance de la demi-maille était nécessaire : le calcul a été effectué en trente sections perpendiculaires à l'axe binaire et distantes de $3,75/30 = 0,125 \text{ \AA}$. Dans chaque section, le pas utilisé, de l'ordre de $0,35 \text{ \AA}$ dans chaque direction, limitait le volume des calculs sans permettre d'espérer obtenir une grande précision.

On a pu constater sur ce calcul l'apparition de résidus importants de densité électronique autour de la molécule située à l'origine, aux positions correspondant à des oxhydriles en (1, 2) et (5, 6), ces derniers étant nettement plus élevés.

Introduits dans un nouveau calcul de facteurs de structure, ils ont acquis leur hauteur normale dans le calcul de densité électronique consécutif, où l'on voyait

apparaître deux autres oxhydriles en position (1, 2) sur la seconde molécule.

Une troisième série de calculs permettait de localiser les deux derniers oxhydriles, en position (3, 4) sur la troisième molécule (fig. 9.)

Le facteur d'accord :

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|},$$

est passé de la valeur 0,56 lors du premier calcul, à 0,36, lorsque tous les atomes eurent été introduits.

Précision atteinte à ce stade.

Une détermination de la précision sur les positions atomiques à ce stade, par la méthode de LUZZATI (8), indiquait un ordre de grandeur de $0,18 \text{ \AA}$. Cette précision étant manifestement insuffisante un affinement des coordonnées était nécessaire.

VII. — Affinement de la structure.

C'est alors que nous nous sommes heurté à des difficultés matérielles. L'ordinateur IBM 704 de l'Institut Blaise Pascal, utilisant le programme d'affinement par les moindres carrés ORXLS (9), ne permet pas d'affiner plus de 251 paramètres à la fois. Or l'affinement anisotrope de l'alizarine nécessiterait l'inversion d'une matrice d'ordre 488. Même dans l'hypothèse d'un affinement isotrope, le nombre de paramètres variables (218) correspond à un temps de calcul d'une dizaine d'heures pour chaque cycle, ce qui est actuellement matériellement impossible, l'ordinateur ne fonctionnant pas la nuit.

Nous avons dû entreprendre l'affinement en ne laissant varier qu'un tiers environ des paramètres à la fois, ce qui doit multiplier par un facteur de l'ordre de cinq le nombre de cycles nécessaire pour obtenir la convergence. Ce nombre est déjà grand a priori, la structure étant dépourvue de centre de symétrie et d'atome lourd.

Les 2350 facteurs de structure d'intensité mesurable ont été introduits dans une série de cycles de moindres carrés. Le schéma de pondération suivant a été adopté (10) :

$$\omega = 1 \quad (\sigma = 1) \quad \text{si} \quad F < F^*, \\ \omega = (F^*/F)^2 \quad (\sigma = F/F^*) \quad \text{si} \quad F \geq F^*.$$

La valeur de F^* a été choisie égale à 10.

En cinq mois, une quinzaine de cycles « partiels » seulement ont pu être calculés, correspondant à trois ou quatre cycles complets. La décroissance quasi linéaire du facteur d'accord de $R = 0,36$ à $R = 0,26$ indiquait qu'à ce stade la convergence était loin d'être atteinte. Il semblait donc raisonnable d'attendre de disposer d'une machine plus puissante pour terminer l'affinement.

Les résultats obtenus à ce stade sont cependant suffisants pour répondre aux questions fondamentales posées par cette structure, c'est-à-dire la disposition relative des molécules et les distances intermoléculaires.

Une nouvelle série de Fourier tridimensionnelle a été calculée avec les positions du cycle 14. On a représenté (fig. 10) la coupe de chaque atome par un plan perpendiculaire à $\vec{b}$, au niveau de son maximum de densité électronique. Les courbes isoélectroniques sont tracées tous les électrons par angstrom carré, la première courbe correspondant à $2 \text{ e/\AA}^2$.

On peut y remarquer :

1° que les atomes sont parfaitement résolus;

2° qu'il existe de grandes différences de densité électronique entre les atomes d'une même molécule. Pour les

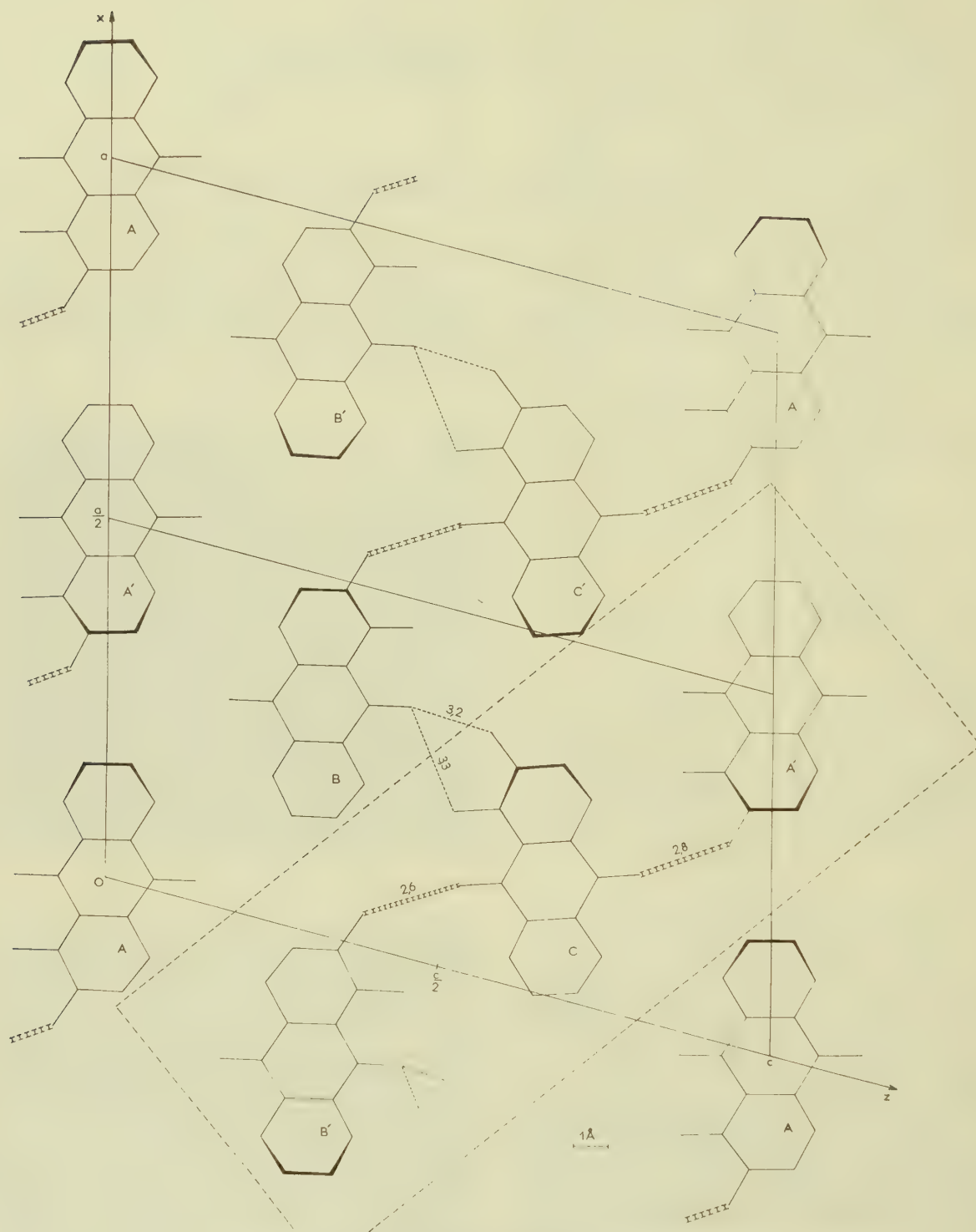


Fig. 9. — Disposition des molécules dans la maille élémentaire, vue parallèlement à l'axe $\vec{b}$.
Le rectangle en tirets correspond à la figure 10.



Fig. 10. — Courbes d'égale densité électronique, au niveau du centre de chacun des atomes.

trois molécules de l'unité asymétrique, les atomes externes sont plus agités, ce qui correspond à une vibration d'ensemble de la molécule.

VIII. — Description de la structure.

a) Positions des centres moléculaires.

On a vu plus haut que les positions des centres moléculaires déduites de la fonction de Patterson étaient les suivantes :

	x/a	y/b	z/c
Molécule A	0	0,250	0
Molécule B	0,333	0,250	0,333
Molécule C	0,166	0,250	0,666

L'examen des variations des coordonnées des atomes au cours de l'affinement montre que chaque molécule s'est déplacée d'un bloc, les centres occupant, au cycle 16, les positions suivantes :

	x/a	y/b	z/c
Molécule A	0,000	0,264	0,006
Molécule B	0,320	0,227	0,327
Molécule C	0,158	0,247	0,671

Ces positions ont été déterminées en prenant la moyenne des coordonnées des atomes du noyau anthraquinonique de chaque molécule. Elles permettent de constater que :

1° Les coordonnées x et z du centre de la molécule A ont très peu varié. La structure ne possédant pour tout élément de symétrie qu'un plan de glissement, il était nécessaire pour l'affinement de fixer les coordonnées x et z d'un atome. C'est l'atome d'oxygène O (A, 2) qui a été choisi, parce que ses coordonnées, toutes positives, étaient assez bien définies au début de l'affinement. Le fait qu'un atome de la molécule A soit fixé explique le faible déplacement de celle-ci parallèlement au plan xOz .

2° La cote y du centre de la molécule C est restée constante, tandis que celle des centres des deux autres molécules variaient *en sens inverse*, A vers le haut de 0,05 Å, B vers le bas de 0,09 Å.

3° Le déplacement des centres moléculaires par rapport aux positions initiales, atteint 0,13 Å pour A, 0,28 Å pour B, et 0,22 Å pour C. Si l'on élimine le mouvement d'ensemble dû au positionnement de l'atome fixé, on constate que ce déplacement tend à éloigner la molécule C des autres molécules. Cela s'explique par la présence des oxhydriles entre B et C, et entre C et A, tandis qu'entre A et B n'existent que des groupes carbonyles, moins encombrants.

b) Inclinaison des molécules.

Plans moyens.

La méthode de SCHOMAKER (11) a été utilisée pour déterminer les équations des plans moyens moléculaires. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} \text{Molécule A : } & -8,60 X + 3,44 Y + 2,52 Z = 0,92 \\ \text{Molécule B : } & -8,32 X + 3,46 Y + 2,16 Z = -1,17 \\ \text{Molécule C : } & -7,84 X + 3,50 Y + 2,20 Z = 1,09 \end{aligned}$$

où X, Y, Z sont les coordonnées en fraction de bord de maille, les coefficients des inconnues les « indices » des plans moléculaires, et les termes constants, les distances de ces plans à l'origine, en angstroms.

Les angles des plans moléculaires avec les axes Ox , Oy et Oz' perpendiculaire au plan xOy , sont les suivants :

— Avec Ox

$$\begin{aligned} \text{Molécule A : } & 114^\circ \\ \text{Molécule B : } & 113^\circ \\ \text{Molécule C : } & 112^\circ \end{aligned} \quad \text{Moyenne } 113^\circ$$

— Avec Oy

$$\begin{aligned} \text{Molécule A : } & 23^\circ \\ \text{Molécule B : } & 22^\circ \\ \text{Molécule C : } & 21^\circ \end{aligned} \quad \text{Moyenne : } 22^\circ$$

— Avec Oz'

$$\begin{aligned} \text{Molécule A : } & 89^\circ \\ \text{Molécule B : } & 89^\circ \\ \text{Molécule C : } & 89^\circ \end{aligned} \quad \text{Moyenne : } 89^\circ$$

Ces résultats sont en désaccord avec ceux de BANNERJEE (12), déterminés à partir de mesures de la susceptibilité magnétique :

$$\begin{aligned} \text{— Avec } Ox : & 77^\circ (= 180^\circ - 103^\circ) \\ \text{— Avec } Oy : & 32^\circ \\ \text{— Avec } Oz : & 61^\circ \end{aligned}$$

Les deux premiers angles peuvent (à 10° près) être comparés avec nos résultats; le troisième est totalement différent. Il est possible que BANNERJEE ait effectué ses mesures sur une forme cristalline différente.

Distance des couches moléculaires.

Les distances entre les couches sont légèrement différentes pour les trois molécules :

Molécule A : 3,44 Å,
Molécule B : 3,46 Å,
Molécule C : 3,50 Å,

elles sont intermédiaires entre celle que nous avons trouvée pour l'anthrarufine (3,36) (4) et la distance pour l'anthraquinone (3,54 Å) (13). Elles correspondent à un empilement assez compact de molécules aromatiques.

Parallélisme des molécules.

Les résultats précédents montrent que les plans moléculaires sont pratiquement parallèles. Les angles entre leurs normales sont les suivants :

A avec B : 3,75°
A avec C : 2,20°
B avec C : 1,40°

Si l'on considère la projection des molécules sur le plan zOx (voir les figures 9 et 10), on peut constater que la molécule C se trouve légèrement tournée par rapport aux deux autres, son axe d'allongement faisant un angle de plusieurs degrés avec Ox .

c) Distances interatomiques.

Remarque préliminaire sur la numérotation des atomes.

Il était impossible d'utiliser a priori la numérotation chimique, puisque celle-ci est conditionnée par la position des substituants oxhydriels, qui n'a été connue qu'en dernier lieu. Nous avons donc adopté pour les trois molé-

cules une numérotation commune, liée à l'orientation des axes cristallographiques (voir la figure 11).

Dans le tableau III, pour respecter l'individualité des liaisons chimiques, nous avons par contre numéroté les atomes en tenant compte de la position des oxhydriels. On trouvera dans le tableau I la correspondance entre les deux numérotations.)

TABLEAU I

Correspondance, pour les trois molécules de l'unité asymétrique, entre la numérotation commune liée à l'orientation des axes cristallographiques (1^{re} colonne), et la numérotation déduite de la position des substituants oxhydriels.

	Molécule A	Molécule B	Molécule C
C(1)	5	1	4
C(2)	6	2	3
C(3)	7	3	2
C(4)	8	4	1
C(5)	1	5	8
C(6)	2	6	7
C(7)	3	7	6
C(8)	4	8	5
C(9)	10	9	10
C(10)	9	10	9
C(11)	13	11	12
C(12)	14	12	11
C(13)	11	13	14
C(14)	12	14	13
O(1)	16	15	16
O(2)	15	16	15
O(3)	17	17	17
O(4)	18	18	18

1° Distances intramoléculaires.

Au stade où l'affinement a été interrompu, la précision est insuffisante pour déduire des positions atomiques (tableau II) des résultats significatifs en ce qui concerne

TABLEAU II

Coordonnées atomiques au cycle 16 en millièmes de bord de maille.
La numérotation des atomes est expliquée dans le texte.

	Molécule A			Molécule B			Molécule C		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
C (1)	119	520	076	433	462	405	287	503	737
C (2)	174	655	051	491	604	376	329	609	697
C (3)	161	659	— 005	479	628	308	309	612	630
C (4)	102	547	— 056	418	481	265	246	484	591
C (5)	— 121	— 008	— 061	194	— 011	249	029	— 007	612
C (6)	— 164	— 134	— 023	162	— 155	291	— 011	— 119	654
C (7)	— 148	— 127	043	169	— 151	362	014	— 118	722
C (8)	— 087	— 027	078	232	— 030	399	076	— 019	746
C (9)	016	254	078	341	219	408	184	251	748
C (10)	— 011	279	— 061	304	226	251	134	238	602
C (11)	048	403	— 029	370	365	295	205	371	632
C (12)	067	402	045	383	361	371	227	289	705
C (13)	— 044	123	045	274	087	364	119	111	713
C (14)	— 063	137	— 032	263	107	294	096	132	640
O (1)	— 033	302	— 131	293	255	192	118	247	533
O (2)	030	256	140	347	210	406	205	271	008
O (3)	— 138	013	— 124	458	460	468	229	483	532
O (4)	— 221	— 254	— 055	551	704	407	350	706	596

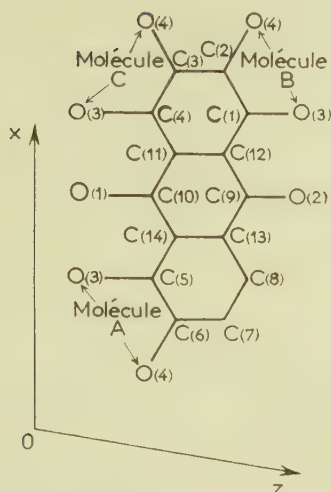


Fig. 11.

les longueurs des liaisons et les angles de valence. Il semble préférable de considérer le problème à l'envers : des longueurs de liaisons observées, déduire la précision atteinte. Il serait en effet fort étonnant que les trois molécules de l'unité asymétrique présentent des différences très importantes dans les longueurs de leurs liaisons homologues.

On trouvera ces valeurs dans le tableau III, ainsi que leurs moyennes et les longueurs des liaisons correspondantes dans l'anthrarufine (4). La dernière colonne donne les différences, qui permettent le calcul de l'écart-type général sur les longueurs des liaisons :

$$\sigma(d) = 0,06 \text{ \AA}.$$

TABLEAU III

Distances interatomiques au cycle 16.

	Molécule A	Molécule B	Molécule C	Moyenne	Anthra- rufine	Δ
1-2	1,39	1,38	1,44	1,40	1,40	0,00
2-3	1,28	1,34	1,32	1,31	1,38	0,07
3-4	1,35	1,47	1,40	1,41	1,39	0,02
4-11	1,37	1,38	1,33	1,36	1,39	0,03
11-12	1,50	1,47	1,41	1,46	1,41	0,05
12-1	1,32	1,33	1,41	1,35	1,40	0,05
5-6	1,46	1,32	1,31	1,36	1,40	0,04
6-7	1,10	1,39	1,34	1,28	1,38	0,10
7-8	1,46	1,42	1,41	1,43	1,39	0,04
8-13	1,48	1,33	1,47	1,43	1,39	0,04
13-14	1,45	1,37	1,43	1,42	1,41	0,01
14-5	1,20	1,57	1,34	1,37	1,40	0,03
10-11	1,37	1,53	1,51	1,47	1,48	0,01
10-14	1,49	1,44	1,46	1,46	1,47	0,01
9-12	1,46	1,42	1,56	1,48	1,48	0,00
9-13	1,33	1,54	1,31	1,39	1,47	0,08
10-15	1,22	1,16	1,19	1,19	1,23	0,04
9-16	1,38	1,14	1,33	1,28	1,23	0,05
1-17	1,24	1,22	1,14	1,20	1,35	0,15
2-18	1,31	1,32	1,28	1,30	1,35	0,05

2° Distances intermoléculaires.

Les distances intermoléculaires les plus courtes (tableau IV) se manifestent évidemment entre atomes d'oxygène. Si nous désignons par A', B', C' les molécules homologues de A, B, C par le plan de glissement et A $\pm$,

TABLEAU IV

Distances intermoléculaires courtes.

Le symbole A' représente la molécule déduite de A par l'opération du plan de glissement. Le symbole A $\pm$ représente la molécule déduite de A par la translation du vecteur $\pm \vec{b}$.

Distance (\AA)	entre l'atome	appartenant à la molécule	et l'atome	appartenant la molécule
2,6	O(4)	B	O(1)	C'
2,8	O(2)	C'	O(4)	A +
3,2	O(2)	B	O(4)	C —
3,2	O(2)	B	O(4)	C —
3,3	O(2)	B	O(3)	C
3,3	O(3)	C —	C(8)	B
3,3	O(3)	C	C(8)	B
3,4	O(3)	B	C(5)	C'
3,5	O(3)	B —	C(5)	C'
3,4	O(3)	A	C(1)	C'
3,4	O(3)	A	C(1)	C —
3,4	O(2)	A'	C(3)	B
3,5	O(2)	A'	C(4)	B
3,6	O(1)	B	C(7)	A'
3,7	O(1)	A	C(7)	C

B $\pm$, C $\pm$ celles déduites de A, B, C par translation du vecteur $\pm \vec{b}$, les distances les plus courtes sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{O(4, B)} - \text{O(1, C')} &= 2,6 \text{ \AA} \\ \text{O(2, C')} - \text{O(4, A +)} &= 2,8 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces distances correspondent à des liaisons hydrogène fortes reliant les deux carbonyles de la molécule C' à des oxhydriles des molécules voisines B et A. On voit apparaître l'explication de la présence de trois molécules dans l'unité asymétrique. Du point de vue cristallographique, le choix des molécules constituant cette unité asymétrique est quelconque, pourvu que deux molécules homologues ne s'y trouvent pas : ABC, ABC', AB'C', A'BC, A'BC', A'B'C, A'B'C', et les combinaisons obtenues par permutation circulaire sont des unités asymétriques possibles. Il se révèle que BC'A + (ou B'CA' +) est l'unité asymétrique « physique » (fig. 12).

Il existe un autre groupe de distances courtes pouvant correspondre à des liaisons hydrogène. Elles relient l'un des atomes d'oxygène d'un groupe carbonyle de la molécule B à trois oxhydriles appartenant à des molécules C de deux couches différentes :

$$\begin{aligned} \text{O(2, B)} - \text{O(4, C)} &= 3,2 \text{ \AA} \\ \text{O(2, B)} - \text{O(4, C -)} &= 3,2 \text{ \AA} \\ \text{O(2, B)} - \text{O(3, C)} &= 3,3 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Il est en fait improbable qu'il puisse s'agir de liaisons hydrogène. Les distances sont relativement longues, et de plus, il faudrait admettre l'existence dans ce cas de liaisons hydrogène « fourchues », ce qui est très rare (14, 15). En effet, chaque atome d'hydrogène pourrait participer à deux liaisons oxygène-oxygène :

- pour celui lié à O(4, C), avec O(2, B) et O(2, B+) (fig. 13);
- pour celui lié à O(3, C), avec O(1, C) et O(2, B).

Ces distances intermoléculaires courtes entre atomes d'oxygène ou entre atomes de carbone et d'oxygène correspondent sans doute — à l'exception des deux plus courtes — à des contacts de VAN DER WAALS, l'un des atomes se plaçant généralement (fig. 13) à égale distance de deux atomes adjacents de manière à occuper au maximum l'espace vide.

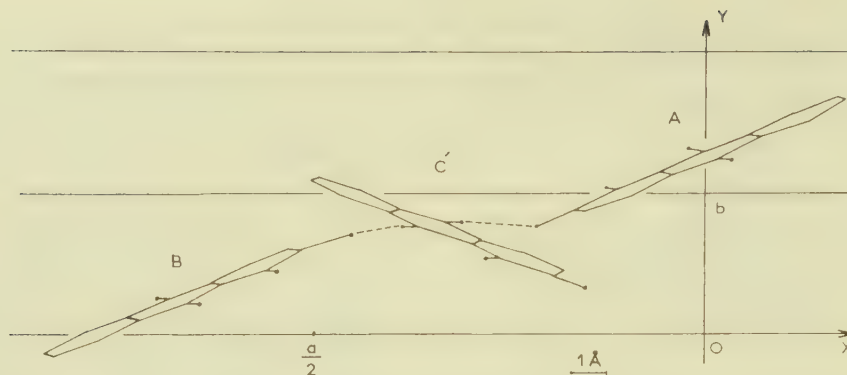


Fig. 12. — Disposition des molécules constituant l'unité asymétrique « physique », vue parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

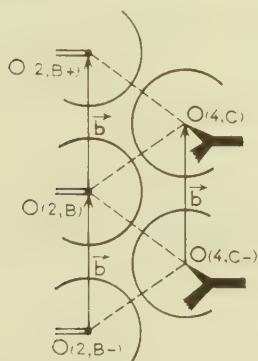


Fig. 13.

Conclusion.

L'affinement complet de cette structure, mettant en jeu près de 500 paramètres variables, est impossible avec l'ordinateur et le programme dont nous disposons actuellement. Le nouvel ordinateur IBM 360 du Service de Calculs numériques du CNRS et un récent programme d'affinement par les moindres carrés (16) admettant jusqu'à 600 variables, nous permettront peut-être d'atteindre une précision de l'ordre de deux centièmes d'angstroem.

Il n'en reste pas moins que le problème de l'édifice cristallin de l'alizarine est résolu. Nous nous trouvons en présence d'un « trimère » constitué de molécules liées par des liaisons hydrogène fortes ($2,6$ et $2,8 \pm 0,1$ Å), la molécule centrale étant antiparallèle aux deux autres. La cohésion cristalline est assurée par de nombreux contacts de VAN DER WAALS reliant entre elles les molécules triples.

L'hypothèse d'une liaison hydroxyle entre les deux atomes d'oxygène en α et β , par l'atome d'hydrogène lié à ce dernier, semble devoir être rejetée. En effet, deux au moins des trois oxhydriles sont liés dans le cristal par des liaisons hydrogène fortes à des carbonyles de molécules voisines. D'autre part, des études de spectres infrarouges montrent :

— à l'état solide une bande de polymère hydroxylé (en accord avec nos résultats), la polymérisation ne pouvant s'effectuer que par les hydroxyles en β ;
— à l'état de vapeur son remplacement par une bande située dans le domaine des hydroxyles libres.

Il semble donc bien que la molécule de l'alizarine présente une seule chélation, entre l'atome d'hydrogène de l'oxhydrile en α et l'atome d'oxygène du carbonyle adjacent.

Remerciements.

L'auteur remercie Mlle STORA, directrice du laboratoire de Cristallochimie du CNRS, dans lequel ce travail a été effectué. Il remercie également ses collègues et les techniciens du laboratoire, ainsi que les opérateurs du Service de calculs numériques de l'Institut Blaise Pascal.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) NEUHAUS, *Z. physiol. Chem.*, 1943, **191**, 359.
- (2) NEUHAUS, *Z. Krist.*, 1943/1944, **175**, 193.
- (3) FREYER, *Wiss. Z. Tech. Hochschule Dresden*, 1954/1955, **4**, 719.
- (4) J. GUILHEM, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1656.
- (5) D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.*, 1954, **7**, 746.
- (6) G. von ELLER, *Bull. Soc. Min. Crist.*, 1955, **78**, 157.
- (7) W. G. SLY et D. P. SHOEMAKER, M.I.T., 1960, MIFR 1, Two- and three dimensional crystallographic Fourier summations program for the IBM 704 computer.
- (8) V. LUZZATI, *Acta crystallogr.*, 1952, **5**, 802.
- (9) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, Oak Ridge National Laboratory, 1959, ORXLS, a crystallographic least squares refinement program for the IBM 704 computer.
- (10) D. W. J. CRUICKSHANK, dans *Computing methods in Crystallography* (J. S. Rollett), Pergamon Press, Oxford, p. 114.
- (11) V. SCHOMAKER et al., *Acta crystallogr.*, 1959, **12**, 600.
- (12) BANNERJEE, *Z. Krist.*, 1939, **100**, 323.
- (13) S. N. SEN, 1948, Thèse, Université de Calcutta.
- (14) Dans A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, N. Y., p. 301.
- (15) B. M. CRAVEN et Y. MASCARENHAS, *Acta crystallogr.*, 1964, **17**, 407.
- (16) F. R. AHMED, Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa : NRC 10, Structure factor least squares program.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2° trimestre 1967.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.
